

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Franciele Rovasi Adolfo

**DETERMINAÇÃO DE METAIS EM MATRIZES OLEOSAS POR HR-CS  
AAS APÓS EXTRAÇÃO INDUZIDA POR QUEBRA DE EMULSÃO**

Santa Maria, 2022

**Franciele Rovasi Adolfo**

**DETERMINAÇÃO DE METAIS EM MATRIZES OLEOSAS POR HR-CS AAS APÓS  
EXTRAÇÃO INDUZIDA POR QUEBRA DE EMULSÃO**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química Analítica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Doutora em Ciências**.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Cícero do Nascimento

Santa Maria, RS

2022

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001

Adolfo, Franciele  
DETERMINAÇÃO DE METAIS EM MATRIZES OLEOSAS POR HR-CS  
AAS APÓS EXTRAÇÃO INDUZIDA POR QUEBRA DE EMULSÃO /  
Franciele Adolfo.- 2022.  
155 p.; 30 cm

Orientador: Paulo Cícero do Nascimento  
Coorientador: Leandro Machado de Carvalho  
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa  
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de  
Pós-Graduação em Química, RS, 2022

1. Extração de metais 2. Asfalto 3. Oleaginosas 4. HR  
CS GF AAS 5. EIEB I. Cícero do Nascimento, Paulo II.  
Machado de Carvalho, Leandro III. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

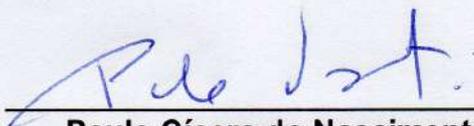
Declaro, FRANCIELE ADOLFO, para os devidos fins e sob as penas da lei, que a pesquisa constante neste trabalho de conclusão de curso (Tese) foi por mim elaborada e que as informações necessárias objeto de consulta em literatura e outras fontes estão devidamente referenciadas. Declaro, ainda, que este trabalho ou parte dele não foi apresentado anteriormente para obtenção de qualquer outro grau acadêmico, estando ciente de que a inveracidade da presente declaração poderá resultar na anulação da titulação pela Universidade, entre outras consequências legais.

**Franciele Rovasi Adolfo**

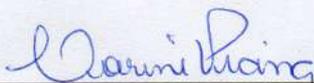
**DETERMINAÇÃO DE METAIS EM MATRIZES OLEOSAS POR HR-CS AAS APÓS  
EXTRAÇÃO INDUZIDA POR QUEBRA DE EMULSÃO**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química Analítica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Doutora em Ciências**

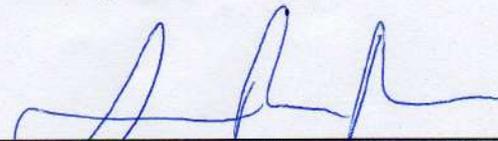
**Aprovado em 29 de agosto de 2022:**



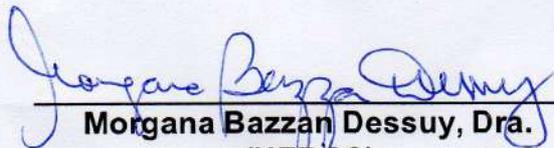
**Paulo Cícero do Nascimento, Dr. (UFSM)**  
(Presidente/Orientador)



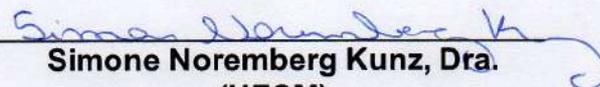
**Carine Viana Silva, Dra. (UFSM)**



**Sérgio Roberto Mortari, Dr. (UFN)**



**Morgana Bazzan Dessuy, Dra. (UFRGS)**



**Simone NoreMBERG Kunz, Dra. (UFSM)**

Santa Maria, RS  
2022

## DEDICATÓRIA

*Em memória ao meu amado pai, Francisco Ferreira Adolfo, que sempre acreditou nos meus sonhos.*

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, por tudo;

Ao meu orientador, Prof. Dr. Paulo Cícero do Nascimento, por todo conhecimento compartilhado, confiança, paciência e constante orientação ao longo do caminho.

À minha mãe, Tania Marli Rovasi Adolfo, por todo apoio, dedicação e incentivo durante toda a minha vida.

Ao meu companheiro, Lucas Maxwell, por compartilhar a vida e os sonhos comigo, por alegrar meus dias e me ajudar a ser uma pessoa melhor.

Ao meu grande amigo, Marlos Fontana, pela amizade, companheirismo e parceria durante todos esses anos.

Aos colegas de laboratório, em especial aos que contribuíram para a realização deste trabalho.

*“The littlest thing can cause a ripple effect that changes your life...”*

*Ted Mosby  
(How I met your mother)*

## PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA POR ESTE TRABALHO

### ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

1. ADOLFO, F. R. et al. Extraction induced by emulsion breaking for simultaneous determination of Co, Fe and Ni in petroleum asphalt cement by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry. *Fuel*, v. 277, 118098, 2020. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.118098
2. ADOLFO, F. R. et al. Extraction induced by emulsion breaking to assay Cr, Cu and Mn in asphalt samples by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry and its comparison with other sample preparation methods. *Talanta*, v. 234, 122586, 2021. DOI: 10.1016/j.talanta.2021.122586.
3. ADOLFO, F. R. et al. Simultaneous determination of Ba, Co, Fe, and Ni in nuts by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry after extraction induced by solid-oil-water emulsion breaking. *Food Chemistry*, v. 345, 128766, 2021. DOI: 10.1016/j.foodchem.2020.128766.
4. ADOLFO, F. R. et al. Extraction Induced by Emulsion and Microemulsion Breaking for Metal Determination by Spectrometric Methods – A Review. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2022. DOI: 10.1080/10408347.2021.2023352.

### DEMAIS TRABALHOS REALIZADOS NO PERÍODO

1. ADOLFO, F. R. et al. Simultaneous determination of Fe and Ni in guarana (*Paullinia cupana* Kunth) by HR-CS GF AAS: Comparison of direct solid analysis and wet acid digestion procedures. *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 88, 103459, 2020. DOI: 10.1016/j.jfca.2020.103459.
2. BRUDI, L. C.; ADOLFO, F. R. et al. Emission and Collection of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons From Raw Asphalt Samples Heated at 130 °C. *Energy Fuels*, v. 34, 11248–11257, 2020. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c01913
3. CARGNIN, R. S.; ADOLFO, F. R. et al. Collection of polycyclic aromatic sulfur heterocycles from asphalt fumes and quantification by an HPLC-DAD method. *Analytical Methods*, v. 13, 3307-3315, 2021. DOI: 10.1039/D1AY00429H.
4. ADOLFO, F. R. et al. Influence of thermal aging and long term-aging on Ni and V content in asphalt fractions and their determination in air particulate matter from asphalt mixing plants. *Fuel*, v. 324, 124289, 2022. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.124289
5. MAZIERO, M.; ADOLFO, F. R. et al. Elemental Analysis of Pharmaceutical Products for Chronic Kidney Disease by High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (HR-CS GFAAS). *Analytical Letters*, v. 55, 109-122, 2022. DOI: 10.1080/00032719.2021.1918702.

6. LEAL, G. C.; ROVASI, F. et al. Emulsion breaking-induced extraction of Cd and Pb from oily dietary supplements followed by graphite furnace atomic absorption spectrometry detection. *Journal of Food Composition and Analysis*, 10465, 2022. DOI: 10.1016/j.jfca.2022.104651.

## RESUMO

### DETERMINAÇÃO DE METAIS EM MATRIZES OLEOSAS POR HR-CS AAS APÓS EXTRAÇÃO INDUZIDA POR QUEBRA DE EMULSÃO

AUTORA: Franciele Rovasi Adolfo

ORIENTADOR: Prof. Dr. Paulo Cícero do Nascimento

Foram desenvolvidos três métodos baseados na extração induzida por quebra de emulsão para a extração e determinação de metais em asfalto e oleaginosas por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e atomização em forno de grafite. O primeiro método reporta a extração de Cr, Cu e Mn de asfalto através da formação e quebra de emulsões óleo em água (O/A). Em condições otimizadas, a amostra (0,05 g), diluída em tolueno (1,5 mL) e óleo mineral (0,5 mL), foi misturada com 5 mL da solução extratora (Triton X-100 3% m/v e HNO<sub>3</sub> 15% v/v). A quebra ocorreu por aquecimento a 90 °C (20 min). A eficiência de extração variou de 88,6 para Cu a 104% para Mn. A determinação monoelementar foi realizada nas linhas primárias dos três analitos. Os limites de detecção (LOD) foram 0,02, 0,01 e 7,11 µg g<sup>-1</sup> para Cr, Cu e Mn, respectivamente. A precisão, expressa como desvio padrão relativo (RSD), variou de 1,0 para Cu a 9,1% para Cr. O desempenho do método proposto foi comparado a procedimentos relatados na literatura, incluindo digestão ácida assistida por microondas (MW-AD), extração ácida assistida por ultrassom (USE), emulsificação (E) e diluição direta (DD). Os métodos com melhores parâmetros de desempenho para Cu foram EIEB, MW-AD, USE e E. Para Cr e Mn, os melhores resultados foram obtidos por EIEB, MW-AD e DD. O segundo método reporta a extração de Co, Fe e Ni de asfalto por meio da formação e quebra de emulsões água em óleo (A/O). Em condições otimizadas, a amostra (0,08 g), diluída em tolueno (1,5 mL) e óleo mineral (3,5 mL), foi misturada com 2 mL da solução extratora (HNO<sub>3</sub> 40% v/v e Triton-X-100 40% v/v). A quebra ocorreu por aquecimento a 90 °C (15 min). A eficiência de extração variou de 101 para Co a 104% para Ni. A determinação simultânea foi realizada nas linhas secundárias de Co (352,685 nm), Fe (352,604 nm) e Ni (352,454 nm). Os LODs foram 0,025, 0,450 e 0,225 ng g<sup>-1</sup> para Co, Fe e Ni, respectivamente. O RSD variou de 0,1 para Ni a 7,2% para Co. O terceiro método descreve a extração de Ba, Co, Fe e Ni de oleaginosas através da formação e quebra de emulsões sólido-óleo-água (S/O/A). Em condições otimizadas, a amostra (0,8 g) foi misturada com 4 mL da solução extratora (HNO<sub>3</sub> 20% v/v e Triton-X-100 15% m/v). A quebra ocorreu por aquecimento a 90 °C (4 min) seguido de centrifugação. A eficiência da extração variou de 94,9 para Ba a 110% para Fe. A determinação simultânea foi realizada nas linhas secundárias de Ba (352,497 nm), Co, Fe e Ni. Os LODs foram 19,95, 0,012, 0,474 e 0,011 µg g<sup>-1</sup> para Ba, Co, Fe e Ni, respectivamente. O RSD variou de 0,4 para Ni a 8,0% para Co. Os três métodos propostos são simples, rápidos e de baixo custo. Assim, podem ser considerados excelentes alternativas aos métodos convencionais de preparo de amostra.

**Palavras-chave:** HR-CS GF AAS. Determinação simultânea. EIEB. Extração de metais. Asfalto. Oleaginosas.

## ABSTRACT

### METAL DETERMINATION IN OILY MATRICES BY HR-CS AAS AFTER EXTRACTION INDUCED BY EMULSION BREAKING

AUTHOR: Franciele Rovasi Adolfo

ADVISOR: Prof. Dr. Paulo Cícero do Nascimento

Three methods based on extraction induced by emulsion breaking were developed for the extraction and determination of metals in asphalt and oilseeds by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry with graphite furnace atomization. The first method reports the extraction of Cr, Cu and Mn from asphalt through the formation and breaking of oil-in-water (O/W) emulsions. Under optimized conditions, the sample (0.05 g), diluted in toluene (1.5 mL) and mineral oil (0.5 mL), was mixed with 5 mL of the extractant solution (Triton X-100 3% w/v and HNO<sub>3</sub> 15% v/v). Breaking occurred by heating at 90°C (20 min). The extraction efficiency ranged from 88.6 for Cu to 104% for Mn. Mono-elemental determination was performed on the primary lines of the three analytes. The limits of detection (LOD) were 0.02, 0.01 and 7.11 µg g<sup>-1</sup> for Cr, Cu and Mn, respectively. Precision, expressed as relative standard deviation (RSD), ranged from 1.0 for Cu to 9.1% for Cr. The performance of the proposed method was compared to procedures reported in the literature, including microwave-assisted acid digestion (MW-AD), ultrasound-assisted acid extraction (USE), emulsification (E), and direct dilution (DD). The methods with the best performance parameters for Cu were EIEB, MW-AD, USE and E. For Cr and Mn, the best results were obtained by EIEB, MW-AD and DD. The second method reports the extraction of Co, Fe and Ni from asphalt through the formation and breaking of water-in-oil (W/O) emulsions. Under optimized conditions, the sample (0.08 g), diluted in toluene (1.5 mL) and mineral oil (3.5 mL), was mixed with 2 mL of the extractant solution (40% HNO<sub>3</sub> v/v and Triton-X -100 40% v/v). Breaking occurred by heating at 90°C (15 min). Extraction efficiency ranged from 101 for Co to 104% for Ni. Simultaneous determination was performed on the secondary lines of Co (352.685 nm), Fe (352.604 nm) and Ni (352.454 nm). LODs were 0.025, 0.450 and 0.225 ng g<sup>-1</sup> for Co, Fe and Ni, respectively. RSD ranged from 0.1 for Ni to 7.2% for Co. The third method describes the extraction of Ba, Co, Fe and Ni from oilseeds through the formation and breaking of solid-oil-water (S/O/W) emulsions. Under optimized conditions, the sample (0.8 g) was mixed with 4 mL of the extractant solution (20% v/v HNO<sub>3</sub> and 15% w/v Triton-X-100). Breaking occurred by heating at 90 °C (4 min) followed by centrifugation. The extraction efficiency ranged from 94.9 for Ba to 110% for Fe. Simultaneous determination was performed at secondary lines of Ba (352.497 nm), Co, Fe and Ni. The LODs were 19.95, 0.012, 0.474 and 0.011 µg g<sup>-1</sup> for Ba, Co, Fe and Ni, respectively. RSD ranged from 0.4 for Ni to 8.0% for Co. The three proposed methods are simple, fast and low cost. Thus, they can be considered excellent alternatives to conventional sample preparation methods.

**Keywords:** HR-CS GF AAS. Simultaneous determination. EIEB. Metal extraction. Asphalt. Oilseeds.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Estrutura molecular de uma molécula de porfirina simples, onde X representa um metal. ....	25
Figura 2	– Representação esquemática do método EIEB para uma emulsão O/A. ....	30
Figura 3	– Mecanismos de desestabilização de uma emulsão. ....	32
Figura 4	– Orientação das moléculas de surfactante na interface óleo/água. ....	33
Figura 5	– Quebra de uma emulsão O/A por centrifugação. ....	35
Figura 6	– Número de aplicações do método de extração induzida por quebra de emulsão (EIEB) entre o período de 2010 a 2022. ....	36
Figura 7	– Técnicas espectrométricas combinadas com a extração induzida por quebra de emulsão para a determinação de metais em matrizes oleosas. ....	45
Figura 8	– Representação esquemática do HR-CS AAS com monocromador DEMON. ....	47
Figura 9	– Lâmpada de arco curto de xenônio (A) composta por dois eletrodos com distância de 1 mm entre eles (B) operando em modo hot spot (C). ....	48
Figura 10	– Sinal transiente (A), espectro (B) e espectro resolvido no tempo (C) no intervalo espectral entre 324,5583 e 324,9477 nm obtidos para uma solução padrão de Cu ( $5 \mu\text{g L}^{-1}$ ). ....	49
Figura 11	– Amostras de oleaginosas analisadas. ....	57
Figura 12	– Diferentes métodos de preparo de amostra empregados para a determinação monoelementar de Cr, Cu e Mn em asfalto e determinação simultânea de Co, Fe e Ni em asfalto e de Ba, Co, Fe e Ni em oleaginosas por HR-CS GF AAS. ....	58
Figura 13	– Procedimento de extração induzida por quebra de emulsão O/A para a extração e determinação monoelementar de Cr, Cu e Mn em asfalto por HR-CS GF AAS. ....	59
Figura 14	– Emulsão O/A antes (A) e depois (B) da quebra por aquecimento a $90^\circ\text{C}$ . A fase orgânica superior contém asfalto, tolueno e óleo mineral e a fase aquosa inferior contém os analitos extraídos. ....	60
Figura 15	– Procedimento de extração induzida por quebra de emulsão A/O para a extração e determinação simultânea de Co, Fe e Ni em asfalto por HR-CS GF AAS. ....	63
Figura 16	– Emulsão A/O antes (A) e depois (B) da quebra por aquecimento a $90^\circ\text{C}$ . A fase orgânica superior contém asfalto, tolueno e óleo mineral e a fase aquosa inferior contém os analitos extraídos. ....	63
Figura 17	– Extração induzida por quebra de emulsão S/O/A para a extração e determinação simultânea de Ba, Co, Fe e Ni em oleaginosas por HR-CS GF AAS. ....	64
Figura 18	– Emulsão S/O/A antes (A) e depois (B) da quebra por aquecimento e centrifugação. ....	65
Figura 19	– Influência da proporção de óleo mineral em relação ao tolueno (volume total = 2 mL) empregado para diluir as amostras de asfalto ( $m = 0,2 \text{ g}$ ) antes da aplicação do procedimento EIEB, $n = 3$ . $\text{HNO}_3 = 15\%$ (v/v) e Triton X-100 = 10% (m/v). Absorvância integrada normalizada para 0,2 g de amostra. ....	70
Figura 20	– Influência da massa de amostra empregada para a extração de Cr, Cu e Mn de asfalto pelo método EIEB, $n = 3$ . $\text{HNO}_3 = 15\%$ (v/v) e Triton X-100	

= 10% (m/v). Absorvância integrada normalizada para 0,05 g de amostra.  
71

- Figura 21 – Influência da concentração de Triton X-100 na solução extratora aquosa empregada para a extração de Cr (■), Cu (●) e Mn (▲) do asfalto pelo método EIEB, n = 3. HNO<sub>3</sub> = 15% (v/v). Absorvância integrada normalizada para 0,05 g de amostra. .... 72
- Figura 22 – Influência da concentração de HNO<sub>3</sub> na solução extratora aquosa empregada para a extração de Cr, Cu e Mn do asfalto pelo método EIEB, n = 3. Triton X-100 = 3% (m/v). Absorvância integrada normalizada para 0,05 g de amostra. .... 73
- Figura 23 – Curvas de pirólise para Cr (A), Cu (B) e Mn (C) para os procedimentos EIEB (■), E (▲) e DD (●) (símbolos preenchidos) e padrões (símbolos abertos) contendo 4 µg L<sup>-1</sup> de Cr, 5 µg L<sup>-1</sup> de Cu e 4 µg L<sup>-1</sup> de Mn em meio aquoso e 2 µg L<sup>-1</sup> de Cr, 2 µg L<sup>-1</sup> de Cu e 10 µg L<sup>-1</sup> de Mn em meio orgânico, n = 3. .... 75
- Figura 24 – Curvas de atomização para Cr após os procedimentos EIEB (■), E (▲) e DD (●) (símbolos preenchidos) e padrões (símbolos abertos) contendo 4 µg L<sup>-1</sup> de Cr em meio aquoso e 2 µg L<sup>-1</sup> de Cr em meio orgânico, n = 3.  
76
- Figura 25 – Sobreposição dos sinais transientes obtidos para Cr após a aplicação dos métodos EIEB (A), E (B) e DD (C). Ta = 2600 °C (—) e 2700 °C (—). .. 77
- Figura 26 – Espectro resolvido no tempo na vizinhança da linha analítica de Cr (357,868 nm) para a amostra diluída em tolueno (A) e em emulsão (B). Ta = 2700 °C. .... 78
- Figura 27 – Espectro resolvido no tempo na vizinhança da linha analítica de Cr (357,868 nm) após a aplicação dos procedimentos EIEB (A), DD (B) e E (C). Ta = 2700 °C (EIEB) e 2600 °C (DD e E). .... 79
- Figura 28 – Curvas de atomização para Cu após os procedimentos EIEB (■), E (▲) e DD (●) (símbolos preenchidos) e padrões (símbolos abertos) contendo 5 µg L<sup>-1</sup> de Cu em meio aquoso e 2 µg L<sup>-1</sup> de Cu em meio orgânico, n = 3.  
80
- Figura 29 – Sobreposição dos sinais transientes obtidos para Cu após a aplicação dos métodos EIEB (A), E (B) e DD (C). Ta = 2500 °C (—) e 2600 °C (—). .. 80
- Figura 30 – Espectro resolvido no tempo na vizinhança da linha analítica de Cu (324,754 nm) após a aplicação dos procedimentos EIEB (A), DD (B) e E (C). Ta = 2500 °C. .... 81
- Figura 31 – Curvas de atomização para Mn após os procedimentos EIEB (■), E (▲) e DD (●) (símbolos preenchidos) e padrões (símbolos abertos) contendo 4 µg L<sup>-1</sup> de Mn em meio aquoso e 10 µg L<sup>-1</sup> de Mn em meio orgânico, n = 3.  
82
- Figura 32 – Sobreposição dos sinais transientes obtidos para Mn após a aplicação dos métodos EIEB (A), E (B) e DD (C). Ta = 2000 °C (—), 2100 °C (—) e 2200 °C (—). .... 82
- Figura 33 – Espectro resolvido no tempo na vizinhança da linha analítica de Mn (279,481 nm) após a aplicação dos procedimentos EIEB (A), E (B) e DD (C). .... 83
- Figura 34 – Sobreposição dos sinais transientes obtidos para Cr no padrão (linha segmentada) e após a aplicação dos métodos EIEB (A), MW-AD (B), DD (C) e E (D) (linha contínua). .... 84

Figura 35 – Sobreposição dos sinais transientes obtidos para Cu no padrão (linha segmentada) e após a aplicação dos métodos EIEB (A), MW-AD (B), DD (C), E (D) e USE (E) (linha contínua).....	85
Figura 36 – Sobreposição dos sinais transientes obtidos para Mn no padrão (linha segmentada) e após a aplicação dos métodos EIEB (A), MW-AD (B), DD (C) e E (D) (linha contínua). ....	86
Figura 37 – Variação dos sinais analíticos (n = 3) de Cr (A), Cu (B) e Mn (C) medidos por HR-CS GF AAS no extrato aquoso obtido pelo método EIEB. ....	92
Figura 38 – Variação dos sinais analíticos (n = 2) de Cr (A), Cu (B) e Mn (C) medidos por HR-CS GF AAS após a diluição da amostra de asfalto em tolueno. ....	94
Figura 39 – Influência da proporção de óleo mineral em relação ao tolueno (volume total = 5 mL) empregado para diluir as amostras de asfalto (m = 0,08 g) antes da aplicação do procedimento EIEB, n = 3. HNO <sub>3</sub> = 15% (v/v) e Triton X-100 = 10% (v/v). ....	99
Figura 40 – Influência do tempo de extração na extração de Co, Fe e Ni de asfalto pelo procedimento EIEB, n = 3. HNO <sub>3</sub> = 15% (v/v) e Triton X-100 = 10% (v/v). ....	101
Figura 41 – Influência da concentração de HNO <sub>3</sub> na solução extratora aquosa empregada para a extração de Co (●), Fe (▲) e Ni (■) de asfalto pelo método EIEB, n = 3. Triton X-100 = 10% (v/v).....	102
Figura 42 – Influência da concentração de Triton X-100 na solução extratora aquosa empregada para a extração de Co, Fe e Ni do asfalto pelo método EIEB, n = 3. HNO <sub>3</sub> = 40% (v/v).....	103
Figura 43 – Espectro resolvido no tempo na região espectral entre 352,3165 e 352,7178 nm para 20 µL do extrato aquoso obtido após a aplicação do método EIEB para a amostra CAP-01. T <sub>p</sub> = 700 °C e T <sub>a</sub> = 2400 °C. ...	105
Figura 44 – Espectro na região entre 352,3165 e 352,7178 nm para o extrato aquoso obtido após a aplicação do método EIEB para a amostra CAP-01. T <sub>p</sub> = 700 °C e T <sub>a</sub> = 2400 °C.....	106
Figura 45 – Sinal transiente para Co (A), Fe (B) e Ni (C) no extrato aquoso obtido pelo método EIEB nos pixels centrais com o uso de 5 µL de Pd (1 g L <sup>-1</sup> ) como modificador. T <sub>p</sub> = 700 °C e T <sub>a</sub> = 2500 °C. ....	107
Figura 46 – Curva de pirólise (T <sub>a</sub> = 2500 °C) para Co (●), Fe (▲) e Ni (■) para uma solução padrão aquosa contendo 42 µg L <sup>-1</sup> de Co, 900 µg L <sup>-1</sup> de Fe e 720 µg L <sup>-1</sup> de Ni (símbolos abertos) e para o extrato aquoso obtido pelo método EIEB (símbolos fechados), n = 3. ....	108
Figura 47 – Curva de atomização (T <sub>p</sub> = 700 °C) para Co (●), Fe (▲) e Ni (■) para uma solução padrão aquosa contendo 42 µg L <sup>-1</sup> de Co, 900 µg L <sup>-1</sup> de Fe e 720 µg L <sup>-1</sup> de Ni (símbolos abertos) e para o extrato aquoso obtido pelo método EIEB (símbolos fechados), n = 3. ....	109
Figura 48 – Sobreposição dos sinais transientes para Co (A), Fe (B) e Ni (C) nos pixels centrais para o extrato aquoso obtido pelo procedimento EIEB. T <sub>a</sub> = 2200 °C (—), 2300 °C (—) e 2400 °C (—). ....	110
Figura 49 – Sobreposição dos sinais transientes para 42 µg L <sup>-1</sup> de Co (A), 900 µg L <sup>-1</sup> de Fe (B) e 720 µg L <sup>-1</sup> de Ni (C) em solução padrão (linha segmentada) e no extrato aquoso obtido pelo método EIEB (linha contínua). T <sub>p</sub> = 700 °C e T <sub>a</sub> = 2400 °C.....	111
Figura 50 – Influência da concentração de Triton X-100 na solução extratora aquosa empregada para a extração de Ba (▼), Co (▲), Fe (●) e Ni (■) de oleaginosas pelo método EIEB, n = 3. HNO <sub>3</sub> = 15% (v/v).....	120

- Figura 51 – Influência da concentração de  $\text{HNO}_3$  na solução extratora aquosa empregada para a extração de Ba, Co, Fe e Ni de oleaginosas pelo método EIEB,  $n = 3$ . Triton X-100 = 15% (m/v)..... 121
- Figura 52 – Espectro resolvido no tempo na região espectral entre 352,3338 e 352,7348 nm para 20  $\mu\text{L}$  do extrato aquoso obtido após a aplicação do método EIEB para a amostra CAP-01.  $T_p = 1000\text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_a = 2700\text{ }^\circ\text{C}$ . . 123
- Figura 53 – Curva de pirólise ( $T_a = 2600\text{ }^\circ\text{C}$ ) para Ba ( $\blacktriangledown$ ), Co ( $\blacktriangle$ ), Fe ( $\bullet$ ) e Ni ( $\blacksquare$ ) para uma solução padrão aquosa contendo 30  $\text{mg L}^{-1}$  de Ba, 30  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Co, 2,4  $\text{mg L}^{-1}$  de Fe e 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Ni (símbolos abertos) e para o extrato aquoso obtido pelo método EIEB (símbolos fechados),  $n = 3$ . ..... 124
- Figura 54 – Curva de atomização ( $T_p = 1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) para Ba ( $\blacktriangledown$ ), Co ( $\blacktriangle$ ), Fe ( $\bullet$ ) e Ni ( $\blacksquare$ ) para uma solução padrão aquosa contendo 30  $\text{mg L}^{-1}$  de Ba, 30  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Co, 2,4  $\text{mg L}^{-1}$  de Fe e 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Ni (símbolos abertos) e para o extrato aquoso obtido pelo método EIEB (símbolos fechados),  $n = 3$ . ..... 125
- Figura 55 – Sobreposição dos sinais transientes para Ba (A), Co (B), Fe (C) e Ni (D) no extrato aquoso obtido pelo procedimento EIEB usando  $T_a = 2400\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{---}$ ), 2500  $^\circ\text{C}$  ( $\text{---}$ ), 2600  $^\circ\text{C}$  ( $\text{---}$ ) e 2700  $^\circ\text{C}$  ( $\text{---}$ ). ..... 126
- Figura 56 – Sobreposição dos sinais transientes para 30  $\text{mg L}^{-1}$  de Ba (A), 30  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Co (B), 2,4  $\text{mg L}^{-1}$  de Fe (C) e 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Ni (D) em solução padrão (linha segmentada) e no extrato aquoso obtido pelo procedimento EIEB (linha contínua).  $T_p = 1000\text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_a = 2700\text{ }^\circ\text{C}$ . ..... 127

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Condições experimentais das aplicações do método de extração induzida por quebra de emulsão (EIEB) na determinação de metais em amostras oleosas por diferentes técnicas analíticas. ....	37
Tabela 2 – Programas de temperatura para a determinação monoelementar de Cr, Cu e Mn em asfalto por HR-CS GF AAS. ....	53
Tabela 3 – Programa de temperatura para a determinação simultânea de Co, Fe e Ni em asfalto por HR-CS GF AAS. ....	53
Tabela 4 – Programa de temperatura para a determinação simultânea de Ba, Co, Fe e Ni em oleaginosas por HR-CS GF AAS. ....	53
Tabela 5 – Programas de temperatura para a determinação monoelementar de Cr, Cu e Mn em asfalto por HR-CS GF AAS após os procedimentos de diluição direta e emulsificação da amostra. ....	54
Tabela 6 – Comparação entre as inclinações das curvas obtidas para Cr, Cu e Mn em asfalto após a aplicação de diferentes métodos de preparo de amostra, n = 3. Valores de $t_{\text{calculado}}$ entre parênteses. ....	87
Tabela 7 – Características analíticas da determinação monoelementar de Cr, Cu e Mn em asfalto por HR-CS GF AAS após a aplicação dos procedimentos de digestão ácida assistida por microondas (MW-AD), extração induzida por quebra de emulsão (EIEB), extração ácida assistida por ultrassom (USE), diluição direta (DD) e emulsificação (E). ....	89
Tabela 8 – Limites de detecção e massa característica reportados para a determinação de Cr, Cu e Mn em petróleo após a aplicação dos procedimentos de digestão ácida assistida por microondas (MW-AD), extração induzida por quebra de emulsão (EIEB), extração ácida assistida por ultrassom (USE), diluição direta (DD) e emulsificação (E). ....	90
Tabela 9 – Precisão dos métodos de digestão ácida assistida por microondas (MW-AD), extração induzida por quebra de emulsão (EIEB), extração ácida assistida por ultrassom (USE), diluição direta (DD) e emulsificação (E) para a determinação monoelementar de Cr, Cu e Mn em asfalto por HR-CS GF AAS. ....	91
Tabela 10 – Concentração de Cr, Cu e Mn determinada em amostras de asfalto por HR-CS GF AAS após a aplicação de diferentes procedimentos de preparo de amostra, n = 3. ....	97
Tabela 11 – Comparação entre as inclinações das curvas obtidas para Co, Fe e Ni através de calibração externa, em um meio contendo 40% (v/v) de Triton X-100 e 40% (v/v) de HNO <sub>3</sub> (matrização) e pelo método de adição do analito, n = 3. ....	112
Tabela 12 – Figuras de mérito para a determinação simultânea de Co, Fe e Ni em asfalto por HR-CS GF AAS com calibração contra padrões aquosos após extração induzida por quebra de emulsão. ....	114
Tabela 13 – Adição e recuperação de Co, Fe e Ni no extrato aquoso obtido pelo método EIEB aplicado para a extração dos analitos de asfalto, n = 3. ....	115
Tabela 14 – Resultados obtidos para determinação simultânea de Co, Fe e Ni em amostras asfálticas por HR-CS GF AAS após extração induzida por quebra de emulsão e após digestão das amostras, n = 3. ....	116
Tabela 15 – Comparação entre as inclinações das curvas obtidas para Ba, Co, Fe e Ni através de calibração externa, em um meio contendo 15% (m/v) de Triton	

X-100 e 20% (v/v) de HNO <sub>3</sub> (matrização) e pelo método de adição do analito, n = 3. ....	128
Tabela 16 – Figuras de mérito para a determinação simultânea de Ba, Co, Fe e Ni em oleaginosas por HR-CS GF AAS com calibração contra padrões aquosos após extração induzida por quebra de emulsão. ....	129
Tabela 17– Adição e recuperação de Ba, Co, Fe e Ni no extrato aquoso obtido pelo método EIEB aplicado para a extração dos analitos de oleaginosas, n = 3. 130	
Tabela 18 – Resultados obtidos para determinação simultânea de Ba, Co, Fe e Ni em oleaginosas por HR-CS GF AAS após extração induzida por quebra de emulsão e após digestão das amostras, n = 3. ....	131

## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>AFS</b>	Espectrometria de fluorescência atômica (do inglês <i>Atomic Fluorescence Spectrometry</i> )
<b>ANOVA</b>	Análise de variância (do inglês <i>Analysis of Variance</i> )
<b>ANP</b>	Agência Nacional de Petróleo
<b>A/O</b>	Água em óleo
<b>CAP</b>	Cimento asfáltico de petróleo
<b>CCD</b>	Dispositivo de carga acoplada (do inglês <i>charge-coupled device</i> )
<b>CP</b>	Pixel central (do inglês <i>center pixel</i> )
<b>CV</b>	Geração de vapor frio (do inglês <i>Cold Vapor</i> )
<b>DD</b>	Diluição direta (do inglês <i>direct dilution</i> )
<b>DEMON</b>	Monocromador duplo de alta resolução (do inglês <i>Double-Echelle Monochromator</i> )
<b>EIEB</b>	Extração induzida por quebra de emulsão (do inglês <i>Extraction induced by emulsion breaking</i> )
<b>F AAS</b>	Espectrometria de absorção atômica com chama (do inglês <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i> )
<b>FI</b>	Injeção em fluxo (do inglês <i>flow injection</i> )
<b>GF AAS</b>	Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (do inglês <i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i> )
<b>HR-CS AAS</b>	Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (do inglês <i>High-Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry</i> )
<b>HR-CS F AAS</b>	Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua com chama (do inglês <i>High-Resolution Continuum Source Flame Atomic Absorption Spectrometry</i> )
<b>HR-CS GF AAS</b>	Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua com forno de grafite (do inglês <i>High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i> )
<b>ICP OES</b>	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i> )

<b>ICP-MS</b>	Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i> )
<b>LOD</b>	Limite de detecção (do inglês <i>limit of detection</i> )
<b>LOQ</b>	Limite de quantificação (do inglês <i>limit of quantification</i> )
<b>LPME</b>	Microextração em fase líquida (do inglês <i>liquid-phase microextraction</i> ) e microextração em fase sólida
<b>LS AAS</b>	Espectrometria de absorção atômica com fonte de linha (do inglês <i>Line Source Atomic Absorption Spectrometry</i> )
<b>MAE</b>	Extração assistida por micro-ondas (do inglês <i>microwave assisted extraction</i> )
<b>MIP-OES</b>	Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (do inglês <i>Microwave Induced Plasma Optical Emission Spectrometry</i> )
<b>MW-AD</b>	Digestão ácida assistida por micro-ondas (do inglês <i>Microwave-assisted acid digestion</i> )
<b>O/A</b>	Óleo em água
<b>PVSA</b>	Absorvância selecionada do volume de pico (do inglês <i>peak volume selected absorbance</i> )
<b>RPM</b>	Rotações por minuto
<b>RSD</b>	Desvio padrão relativo (do inglês <i>relative standard deviation</i> )
<b>S/O/A</b>	Sólido-óleo-água
<b>SPME</b>	Microextração em fase sólida (do inglês <i>solid-phase microextraction</i> )
<b>TS</b>	Geração de spray térmico (do inglês <i>thermospray</i> )
<b>USE</b>	Extração ácida assistida por ultrassom (do inglês <i>ultrasound assisted extraction</i> )

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>21</b>
1.1	OBJETIVOS .....	22
1.1.1	Objetivo geral .....	22
1.1.2	Objetivos específicos .....	23
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>24</b>
2.1	METAIS EM ASFALTO .....	24
2.1.1	Determinação de metais em asfalto .....	25
2.2	METAIS EM OLEAGINOSAS .....	27
2.2.1	Determinação de metais em oleaginosas .....	28
2.3	EXTRAÇÃO INDUZIDA POR QUEBRA DE EMULSÃO (EIEB) .....	29
2.3.1	Fundamentos do método EIEB .....	29
2.3.2	Aplicações do método EIEB .....	35
2.4	ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA .....	47
2.4.1	Instrumentação .....	47
2.4.2	Determinação simultânea multielementar .....	49
2.4.3	Seleção do número de pixels .....	51
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>52</b>
3.1	INSTRUMENTAÇÃO .....	52
3.1.1	Determinação monoelementar de Cr, Cu e Mn em asfalto .....	54
3.1.2	Determinação simultânea de Co, Fe e Ni em asfalto .....	55
3.1.3	Determinação simultânea de Ba, Co, Fe e Ni em oleaginosas ..	55
3.2	REAGENTES E SOLUÇÕES .....	56
3.3	AMOSTRAS .....	57
3.3.1	Asfalto .....	57
3.3.2	Oleaginosas .....	57
3.4	PROCEDIMENTOS DE PREPARO DE AMOSTRA .....	58
3.4.1	Asfalto .....	58
3.4.1.1	Extração induzida por quebra de emulsão O/A (EIEB) para Cr, Cu e Mn ....	59
3.4.1.2	Digestão ácida assistida por micro-ondas (MW-AD) .....	60
3.4.1.3	Extração ácida assistida por ultrassom (USE) .....	60
3.4.1.4	Emulsificação (E) .....	61
3.4.1.5	Diluição direta (DD) .....	61
3.4.1.6	Extração induzida por quebra de emulsão A/O (EIEB) para Co, Fe e Ni .....	61
3.4.2	Oleaginosas .....	63
3.4.2.1	Extração induzida por quebra de emulsão S/O/A (EIEB) .....	63
3.4.2.2	Digestão ácida assistida por micro-ondas (MW-AD) .....	65
3.5	VALIDAÇÃO DAS METODOLOGIAS ANALÍTICAS .....	65
3.5.1	Curvas de calibração e linearidade .....	66
3.5.2	Massa característica .....	66
3.5.3	Limites de detecção e quantificação .....	66
3.5.4	Precisão .....	67
3.5.5	Exatidão .....	67
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>68</b>
4.1	EXTRAÇÃO INDUZIDA POR QUEBRA DE EMULSÃO PARA DETERMINAÇÃO MONOELEMENTAR DE Cr, Cu e Mn EM ASFALTO POR HR-CS GF AAS .....	68

<b>4.1.1</b>	<b>Avaliação das condições de extração</b> .....	<b>68</b>
4.1.1.1	Proporção óleo mineral/tolueno .....	69
4.1.1.2	Massa de amostra .....	70
4.1.1.3	Concentração de Triton X-100 na solução extratora.....	71
4.1.1.4	Concentração de HNO <sub>3</sub> na solução extratora .....	73
<b>4.1.2</b>	<b>Comparação da EIEB com os métodos MW-AD, USE, E e DD para determinação monoelementar de Cr, Cu e Mn por HR-CS GF AAS</b> .....	<b>74</b>
4.1.2.1	Otimização do programa de temperatura .....	74
4.1.2.2	Calibração e efeitos de matriz .....	86
4.1.2.3	Características analíticas .....	88
4.1.2.4	Precisão .....	90
4.1.2.5	Estabilidade.....	92
4.1.2.6	Considerações Gerais .....	95
4.1.2.7	Validação e aplicação .....	96
4.2	<b>EXTRAÇÃO INDUZIDA POR QUEBRA DE EMULSÃO PARA DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE Co, Fe e Ni EM ASFALTO POR HR-CS GF AAS</b> .....	<b>98</b>
<b>4.2.1</b>	<b>Avaliação das condições de extração</b> .....	<b>98</b>
4.2.1.1	Proporção óleo mineral/tolueno .....	98
4.2.1.2	Tempo de extração .....	100
4.2.1.3	Concentração de HNO <sub>3</sub> na solução extratora .....	102
4.2.1.4	Concentração de Triton X-100 na solução extratora.....	103
<b>4.2.2</b>	<b>Determinação simultânea de Co, Fe e Ni</b> .....	<b>104</b>
4.2.2.1	Escolha dos comprimentos de onda e seleção do número de pixels .....	104
4.2.2.2	Otimização do programa de temperatura .....	106
4.2.2.3	Calibração, efeitos de matriz e figuras de mérito .....	110
4.2.2.4	Validação e aplicação .....	115
4.3	<b>EXTRAÇÃO INDUZIDA POR QUEBRA DE EMULSÃO PARA DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE Ba, Co, Fe e Ni EM OLEAGINOSAS POR HR-CS GF AAS</b> .....	<b>116</b>
<b>4.3.1</b>	<b>Homogeneidade da amostra e experimentos iniciais</b> .....	<b>116</b>
<b>4.3.2</b>	<b>Avaliação das condições de extração</b> .....	<b>119</b>
4.3.2.1	Concentração de Triton X-100 na solução extratora.....	119
4.3.2.2	Concentração de HNO <sub>3</sub> na solução extratora .....	121
4.3.2.3	Aquecimento .....	122
<b>4.3.3</b>	<b>Determinação simultânea de Ba, Co, Fe e Ni</b> .....	<b>122</b>
4.3.3.1	Escolha dos comprimentos de onda .....	122
4.3.3.2	Otimização do programa de temperatura .....	123
4.3.3.3	Calibração, efeitos de matriz e figuras de mérito .....	127
4.3.3.4	Validação e aplicação .....	130
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>133</b>
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>136</b>
<b>APÊNDICE A – ARTIGO N° 1</b>	.....	<b>152</b>
<b>APÊNDICE B – ARTIGO N° 2</b>	.....	<b>153</b>
<b>APÊNDICE C – ARTIGO N° 3</b>	.....	<b>154</b>
<b>APÊNDICE D – ARTIGO N° 4</b>	.....	<b>155</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os metais, constituintes naturais da crosta terrestre, são espécies estáveis e ambientalmente persistentes, que podem se acumular facilmente em animais, plantas e seres humanos (BAKKALI et al., 2012). Deste modo, tanto pelos seus efeitos benéficos quanto negativos, estes elementos têm sido amplamente estudados em diversas amostras, incluindo matrizes oleosas (MDLULI; NOMNGONGO; MKETO, 2020). Amostras oleosas são aquelas que contêm expressiva quantidade de óleo ou gordura, como óleos comestíveis, combustíveis, petróleo, derivados de petróleo, alimentos gordurosos e outros (BURGUERA; BURGUERA, 2011).

Várias técnicas espectrométricas têm sido utilizadas para determinar diferentes metais em diversos tipos de amostras oleosas, tais como a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS, do inglês *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES, do inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*), espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS, do inglês *Flame Atomic Absorption Spectrometry*), espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS, do inglês *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*) e a espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS, do inglês *High-Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry*) (ACETO, 2016; BUTCHER, 2017; GAB-ALLAH et al., 2020; KORN et al., 2008; LEPRI et al., 2011; TAYLOR et al., 2014). Entre elas, a HR-CS AAS oferece correção de fundo eficiente, alta sensibilidade e seletividade. Além disso, embora o equipamento não tenha sido projetado para determinações simultâneas multielementares, é possível medir mais de um elemento por vez, desde que as linhas atômicas dos analitos estejam próximas o suficiente para serem monitoradas simultaneamente (VALDIVIA et al., 2018).

Apesar da escolha da técnica empregada para as medidas ser importante, o principal desafio analítico de lidar com amostras oleosas é a complexidade da matriz e a sua viscosidade. Esses fatores normalmente requerem uma etapa de pré-tratamento antes da análise (GAB-ALLAH et al., 2020; MARYUTINA; TIMERBAEV, 2017; PEREIRA et al., 2010). Entre os métodos de preparo de amostra, um dos procedimentos mais utilizados é a digestão ácida assistida por micro-ondas (MW-AD, do inglês *Microwave-assisted acid digestion*) devido à sua alta eficiência de digestão

(KORN et al., 2008; LEPRI et al., 2011; MELLO et al., 2012; SNEDDON et al., 2006). No entanto, este procedimento pode ser demorado e um sistema de micro-ondas de alto custo é necessário. Como alternativa, métodos como emulsificação (E), amostragem por suspensão, diluição direta (DD, do inglês *direct dilution*) e diferentes tipos de extração têm sido utilizados.

Em 2010, a extração induzida por quebra de emulsão (EIEB, do inglês *Extraction induced by emulsion breaking*) foi apresentada por Cassella e colaboradores como método de extração de metais de amostras oleosas líquidas (CASSELLA et al., 2010). Este método é baseado na formação de emulsões água em óleo (A/O) ou óleo em água (O/A) pela mistura da amostra oleosa com uma solução extratora, contendo um ácido, normalmente  $\text{HNO}_3$ , e um surfactante. Posteriormente, a emulsão é quebrada por aquecimento e/ou centrifugação e a fase aquosa contendo os analitos é coletada para análise (CASSELLA et al., 2018). O método EIEB tem chamado a atenção dos pesquisadores devido as suas diversas vantagens, tais como simplicidade, velocidade, baixo custo de preparo da amostra, eliminação de efeitos de matriz e possibilidade de calibração com padrões aquosos. Entretanto, apesar da sua crescente popularidade, o número de publicações acerca deste tópico ainda é relativamente baixo. Adicionalmente, as matrizes oleosas mais estudadas pela EIEB são combustíveis, óleos lubrificantes, petróleo e óleos comestíveis. Deste modo, o presente trabalho é uma contribuição para expandir a aplicabilidade do método EIEB para a extração e determinação monoelementar de Cr, Cu e Mn em asfalto e determinação simultânea de Co, Fe e Ni em asfalto e Ba, Co, Fe e Ni em oleaginosas por HR-CS GF AAS.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

Desenvolver métodos baseados na extração induzida por quebra de emulsão (EIEB) para a determinação monoelementar de Cr, Cu e Mn em asfalto e para a determinação simultânea de Co, Fe e Ni em asfalto e Ba, Co, Fe e Ni em oleaginosas por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e atomização em forno de grafite (HR-CS GF AAS).

### 1.1.2 Objetivos específicos

- Otimizar as condições da extração induzida por quebra de emulsão para cada tipo de amostra;
- Selecionar os comprimentos de onda para a determinação simultânea dos analitos;
- Otimizar os programas de temperatura do forno de grafite para determinar os analitos;
- Avaliar efeitos de matriz e a possibilidade de empregar soluções padrões aquosas para calibração;
- Determinar as figuras de mérito;
- Comparar a performance do método EIEB proposto para Cr, Cu e Mn com métodos reportados na literatura, tais como digestão ácida assistida por micro-ondas, extração assistida por ultrassom, emulsificação e diluição direta;
- Aplicar o método EIEB proposto para a extração e determinação monoelementar de Cr, Cu e Mn em asfalto por HR-CS GF AAS;
- Aplicar os métodos EIEB propostos para a extração e determinação simultânea de Co, Fe e Ni em amostras de asfalto e de Ba, Co, Fe e Ni em oleaginosas por HR-CS GF AAS;
- Comparar os resultados obtidos pela extração induzida por quebra de emulsão para Co, Fe e Ni em asfalto e Ba, Co, Fe e Ni em oleaginosas com os obtidos pela digestão ácida das amostras assistida por micro-ondas.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

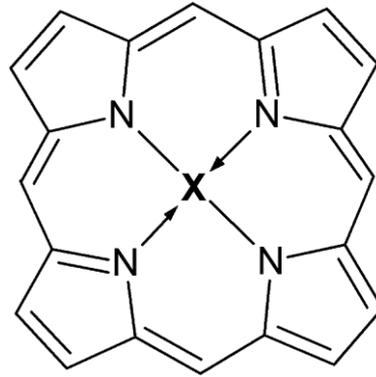
### 2.1 METAIS EM ASFALTO

O asfalto é um material betuminoso obtido como resíduo da destilação do petróleo bruto. Devido as suas características favoráveis, tais como flexibilidade e aderência, a principal aplicação deste produto é na indústria de pavimentação (PORTO et al., 2019). O asfalto atua como um ligante viscoelástico capaz de unir fortemente os agregados minerais, formando as misturas asfálticas, também chamadas de concreto asfáltico (HUNG; FINI, 2015). No entanto, para que o revestimento asfáltico resista a ação do tráfego e do clima, é necessário que o ligante possua propriedades físicas adequadas a pavimentação. No Brasil, quando as propriedades do asfalto estão de acordo com as especificações da Agência Nacional de Petróleo, Gás e Energia (ANP), ele passa a ser chamado de cimento asfáltico de petróleo (CAP) (BERNUCCI et al., 2010).

O CAP possui uma composição química complexa e variável, que inclui milhões de moléculas orgânicas de diferentes polaridades e pesos moleculares (JI et al., 2020). Este material é constituído majoritariamente por átomos de carbono e hidrogênio, resultando em um teor de 90-95% de hidrocarbonetos, e uma pequena fração de heteroátomos (enxofre, nitrogênio e oxigênio) e metais (BERNUCCI et al., 2010; SULTANA; BHASIN, 2014). Os metais mais abundantes no CAP são Fe, Ni e V, cujas concentrações estão na ordem de partes por milhão (ppm). Outras espécies metálicas como Ca, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo e Zn também estão frequentemente presentes em quantidades menores (DUYCK et al., 2007; SUGIYAMA; WILLIAMS-JONES, 2018).

Os metais estão no asfalto principalmente na forma de complexos organometálicos, classificados como metaloporfirinas e não porfirinas (CHACÓN-PATIÑO et al., 2021; GASCON et al., 2017). As metaloporfirinas são caracterizadas por um macrociclo contendo quatro anéis pirrólicos ligados entre si por pontes de metileno, nas quais são formados complexos heteronucleares contendo as espécies metálicas (Figura 1).

Figura 1 – Estrutura molecular de uma molécula de porfirina simples, onde X representa um metal.



Fonte: (MUNOZ et al., 2019).

Embora os metais estejam presentes em pequenas quantidades no CAP, eles podem atuar como catalisadores na oxidação de algumas moléculas orgânicas, influenciando no processo de envelhecimento que causa a degradação do asfalto (BÉZE et al., 2012; HESP; SHURVELL, 2010; MUNOZ et al., 2019; RUBAB et al., 2011; SIRIN; PAUL; KASSEM, 2018). Além disso, alguns deles também podem contribuir para a poluição ambiental através da emissão de compostos nocivos (PEREIRA et al., 2010). Deste modo, a determinação de metais em asfalto é importante, tanto do ponto de vista econômico quanto toxicológico.

### 2.1.1 Determinação de metais em asfalto

Diversas técnicas espectrométricas, tais como GF AAS (CAVALCANTE et al., 2018; PESSOA et al., 2012a), F AAS (GUIDROZ; SNEDDON, 2002), HR-CS AAS (DITTERT et al., 2009), ICP-MS (DUYCK et al., 2002; PEREIRA et al., 2010) e ICP OES (DE SOUZA et al., 2006a, 2007) têm sido empregadas para a determinação de metais em petróleo bruto e asfalto. Entre elas, a HR-CS GF AAS permite a análise direta da amostra por meio da amostragem sólida (SS, do inglês *solid sampling*). Esta estratégia foi empregada para a determinação monoelementar de Ni e V (SILVA et al., 2007) e para a determinação simultânea de Cr e Fe (DITTERT et al., 2009) e de Co e V (DITTERT et al., 2010) em óleo cru. As principais vantagens dos métodos foram a simplicidade e rapidez, além da redução do risco de contaminação e a possibilidade de usar soluções padrões aquosas para calibração. No entanto, a análise direta de

amostras complexas pode comprometer a precisão do método (GAB-ALLAH et al., 2020; MARYUTINA; TIMERBAEV, 2017; PEREIRA et al., 2010). De fato, valores de desvio padrão relativo (RSD, do inglês *relative standard deviation*) relativamente altos foram reportados para Cr (RSD até 20%) e V (RSD até 24%) quando o óleo cru foi analisado por HR-CS SS-GF AAS (DITBERT et al., 2009, 2010). Deste modo, Abad e colaboradores (2019) afirmam que não é recomendável introduzir o petróleo bruto em fornos de grafite. A alta viscosidade deste tipo de amostra torna difícil a sua homogeneização e manuseio, o que pode resultar em uma pesagem não reproduzível. Adicionalmente, além do forno de grafite, a SS requer o uso de plataformas de amostragem sólida, o que aumenta o custo da análise.

O alto teor de carbono do petróleo e do asfalto também dificulta a determinação dos analitos pelas técnicas baseadas em ICP. Conseqüentemente, uma etapa de pré-tratamento geralmente é necessária para obter uma solução compatível com o instrumento analítico (MELLO et al., 2012; VIEIRA et al., 2019). Neste contexto, vários procedimentos de tratamento de amostras têm sido desenvolvidos, como combustão (PEREIRA et al., 2010), digestão ácida (CAVALCANTE et al., 2018), diluição em solventes orgânicos (POIRIER et al., 2016), emulsificação (QUADROS et al., 2010) e extração (CHAUHAN; DE KLERK, 2020). Dentre eles, a digestão ácida assistida por micro-ondas (MW-AD) e a combustão induzida por micro-ondas (MIC, do inglês *microwave induced combustion*) são os procedimentos mais utilizados, devido à alta eficiência de digestão em comparação aos métodos convencionais de digestão (BIZZI et al., 2017). Entretanto, as principais desvantagens destes métodos são o tempo necessário para o preparo da amostra e o alto custo do equipamento, que nem sempre é acessível para análises de rotina (SUGIYAMA; WILLIAMS-JONES, 2018).

Alternativamente, a determinação de metais em amostras oleosas pode ser realizada diretamente por diluição em solvente orgânico apropriado (DD). Os solventes mais usados são xileno (POIRIER et al., 2016), ciclohexano (LI et al., 2020), tolueno (DUYCK et al., 2002) e xileno/butanol (VIANA; SAINT'PIERRE, 2019). Entre os procedimentos de preparo de amostra, a DD é um dos mais rápidos e simples de ser realizado (GAB-ALLAH et al., 2020). Contudo, a aplicação deste método possui alguns inconvenientes, como a necessidade de usar padrões organometálicos de alto custo para a calibração (AMORIM et al., 2007; MARYUTINA et al., 2017). Além disso, a concentração dos analitos nas soluções de calibração pode mudar com o tempo,

devido à evaporação dos solventes, comprometendo a precisão e exatidão dos resultados. Adicionalmente, este método é mais facilmente empregado com técnicas de AAS do que técnicas baseadas em ICP, especialmente por GF AAS, devido à remoção da alta carga orgânica da matriz na etapa de pirólise (AMORIM et al., 2007; PEREIRA et al., 2010; PESSOA et al., 2012a).

Outro método de preparo amplamente utilizado na análise de metais é a emulsificação. Neste caso, a amostra, a fase aquosa e um surfactante e/ou co-solvente são misturados e agitados para formar um sistema emulsionado (VIANA et al., 2014). Assim, o sistema resulta em uma dispersão homogênea das gotículas de óleo na fase aquosa e em maior estabilidade do analito, em comparação com a diluição em solvente orgânico (AMORIM et al., 2007). Conseqüentemente, há uma redução da carga orgânica e da viscosidade da amostra, o que facilita a introdução no equipamento de análise. Em alguns casos, também é possível usar padrões inorgânicos para calibração (DE SOUZA et al., 2006a; SÁNCHEZ et al., 2013). A principal desvantagem de introduzir a amostra na forma de emulsão ou microemulsão é a perda de sensibilidade (HE et al., 2016).

Alguns métodos de extração ácida usando ultrassom também foram empregados para pré-tratamento de petróleo bruto e matrizes relacionadas (CHAUHAN; DE KLERK, 2020; DE SOUZA et al., 2006b, 2007). As principais vantagens desses procedimentos são a simplicidade, menor tempo de preparo e a possibilidade de usar soluções aquosas para calibração (CHAUHAN; DE KLERK, 2020; DE SOUZA et al., 2007). No entanto, o número de aplicações de extração ácida assistida por ultrassom (USE, do inglês *ultrasound assisted extraction*) para esses tipos de amostras é relativamente baixo. Em geral, a baixa miscibilidade da amostra com a solução ácida resulta em baixa eficiência de extração (MELLO et al., 2012). Deste modo, a extração induzida por quebra de emulsão (EIEB) é uma excelente alternativa para superar esta dificuldade (item 2.3).

## 2.2 METAIS EM OLEAGINOSAS

As sementes oleaginosas (castanha-do-pará, amêndoa, castanha de caju, avelã, macadâmia e nozes) são consumidas globalmente, principalmente devido ao seu alto valor nutricional (ALASALVAR; SALVADÓ; ROS, 2020; YIN et al., 2015).

Embora o amendoim seja classificado botanicamente como leguminosa, ele também está incluído no grupo de oleaginosas comestíveis devido ao seu perfil nutricional semelhante (ALASALVAR; SALVADÓ; ROS, 2020). Essas sementes são ricas em proteínas (8–26% m/m) e possuem alto teor de lipídios (44–76% m/m). Além disso, também são uma boa fonte de fibras, fitoquímicos e micronutrientes, como vitaminas E, B1, B2, B3, B6 e minerais, incluindo Ca, Cr, Mg, Mn, Cu, Fe, Zn, Se, P, e K (BRUFAU; BOATELLA; RAFECAS, 2006; KAFAOGLU et al., 2016). Por outro lado, a presença de alguns elementos não essenciais/tóxicos (Ba, Co, Pb, Cd, Hg, Ni e Sr) neste tipo de amostra também tem sido descrita (KAFAOGLU et al., 2016). Portanto, a determinação de elementos essenciais e outros metais em oleaginosas é importante para avaliar seu perfil nutricional e toxicológico.

### 2.2.1 Determinação de metais em oleaginosas

Técnicas espectrométricas, tais como ICP-MS (MOREDA-PIÑEIRO et al., 2018), ICP OES (NAOZUKA et al., 2011), GF AAS (NAOZUKA; OLIVEIRA, 2007), F AAS (ELIK; ALTUNAY; GÜRKAN, 2017) e HR-CS AAS (ALMEIDA et al., 2020) têm sido utilizadas para determinar a concentração elementar de diferentes tipos de oleaginosas. Devido à composição química complexa das oleaginosas, muitas vezes é necessária uma etapa de pré-tratamento da amostra antes da análise. A decomposição total da amostra pode ser obtida pelo método de digestão ácida convencional (MOMEN et al., 2007) ou por MW-AD (NAOZUKA et al., 2011). Ambos os procedimentos fornecem resultados precisos e exatos. No entanto, requerem tempo e, no caso da MW-AD, um instrumento de alto custo é necessário.

Alternativamente, os procedimentos de extração têm sido amplamente utilizados na análise de alimentos para evitar os inconvenientes anteriores (VIÑAS et al., 2014). Dentre eles, as técnicas de microextração em fase líquida (LPME, do inglês *liquid-phase microextraction*) e microextração em fase sólida (SPME, do inglês *solid-phase microextraction*) são empregadas para amostras líquidas. Esses métodos também foram usados para extrair metais de amostras sólidas, incluindo oleaginosas (ALTUNAY et al., 2018; GÜRKAN; ALTUNAY; YILDIRIM, 2016; TRAK; KENDÜZLER; ARSLAN, 2016). Porém, as amostras precisaram ser dissolvidas ou digeridas antes de aplicar o procedimento de extração, a fim de liberar os analitos da matriz sólida

para a solução aquosa. Deste modo, estes procedimentos resultam em etapas extras no preparo da amostra (VIÑAS et al., 2014).

Dentre os métodos de extração utilizados para amostras sólidas, os mais comuns são a extração assistida por micro-ondas (MAE, do inglês *microwave assisted extraction*) e a extração assistida por ultrassom (USE) (MOREDA-PIÑEIRO et al., 2009). Esses procedimentos baseiam-se na formação de uma suspensão das partículas da amostra em uma solução extratora apropriada, geralmente ácidos minerais diluídos, resultando na lixiviação dos íons metálicos para o meio líquido (CAPELO; MADURO; VILHENA, 2005; JÚNIOR et al., 2006). No entanto, nem sempre recuperações quantitativas são obtidas, pois esses métodos levam apenas a uma dissolução parcial da matriz sólida (MOREDA-PIÑEIRO et al., 2009).

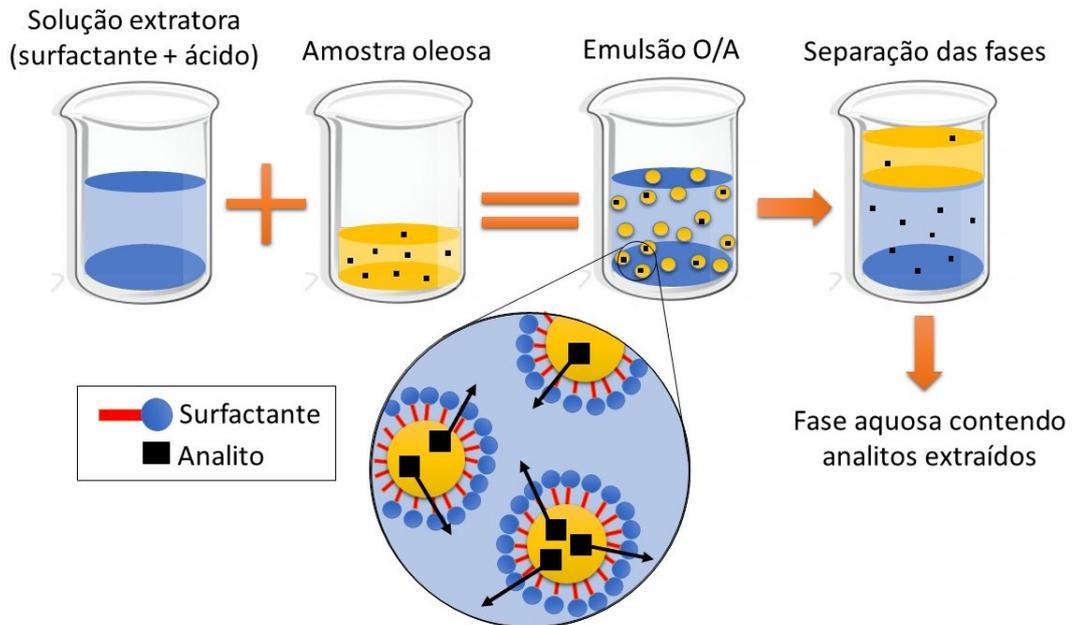
Com relação as amostras de oleaginosas, o alto teor de lipídios impõe algumas limitações durante a aplicação dos procedimentos de extração sólido-líquido. Assim, muitos estudos utilizam a extração para a especiação de espécies metálicas em frações de oleaginosas (GÓMEZ-ARIZA; ARIAS-BORREGO; GARCÍA-BARRERA, 2006; NAOZUKA; MARANA; OLIVEIRA, 2010; NAOZUKA; OLIVEIRA, 2007). Por outro lado, poucos trabalhos relataram a extração total de metais desse tipo de amostra (LOPES et al., 2016; WELNA; SZYMCZYCHA-MADEJA, 2014). Além disso, a fração lipídica tem sido removida por extração com solventes antes da aplicação do procedimento de extração dos metais. Solventes orgânicos tóxicos tem sido empregados para este propósito, tais como hexano (LOPES et al., 2016), clorofórmio/metanol (GÓMEZ-ARIZA; ARIAS-BORREGO; GARCÍA-BARRERA, 2006; NAOZUKA; MARANA; OLIVEIRA, 2010; NAOZUKA; OLIVEIRA, 2007) e éter de petróleo (WELNA; SZYMCZYCHA-MADEJA, 2014). Estas limitações podem ser superadas pela EIEB com a formação e quebra de emulsões sólido-óleo-água (S/O/A) para a extração de metais da amostra bruta (item 2.3).

## 2.3 EXTRAÇÃO INDUZIDA POR QUEBRA DE EMULSÃO (EIEB)

### 2.3.1 Fundamentos do método EIEB

A Figura 2 apresenta um esquema do método EIEB.

Figura 2 – Representação esquemática do método EIEB para uma emulsão O/A.



Fonte: Autora.

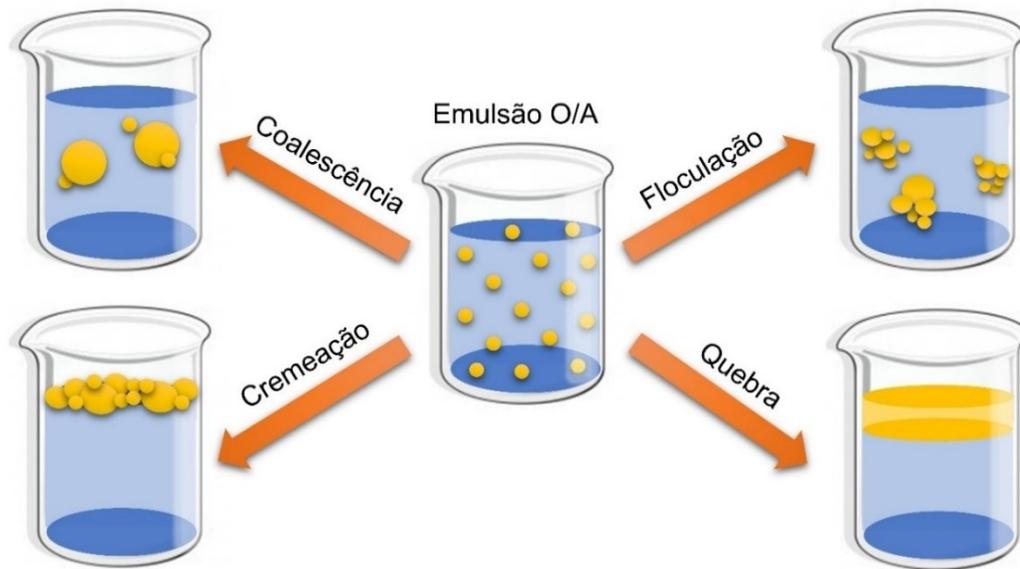
A primeira etapa do método consiste na formação de uma emulsão através da mistura vigorosa da amostra oleosa com uma solução extratora aquosa contendo um ácido, normalmente  $\text{HNO}_3$ , e um surfactante (Triton X-100 ou Triton X-114) (CASSELLA et al., 2018). Através deste procedimento, a área de contato entre a solução extratora e a amostra aumenta significativamente, potencializando a transferência dos analitos da fase orgânica para a fase aquosa (PEREIRA et al., 2014).

As emulsões obtidas podem ser classificadas como água em óleo (A/O), se as gotículas de água (fase interna) estiverem dispersas na fase oleosa (fase externa), ou óleo em água (O/A), se as gotículas de óleo estão dispersas na fase aquosa. As emulsões A/O são preferidas quando os analitos estão presentes em baixas concentrações na amostra, pois permitem alcançar uma maior sensibilidade devido a pré-concentração dos elementos no extrato aquoso (PEREIRA et al., 2014; SOUZA et al., 2019). Por outro lado, um aumento na eficiência de extração do método pode ser esperado com o uso de emulsões O/A, uma vez que há uma maior interação entre as fases orgânica e aquosa (BAKIRCIOGLU KURTULUS et al., 2020; DE SOUSA; CASSELLA; LEPRI, 2019). Além disso, as emulsões O/A têm a vantagem de reduzir o resíduo gerado (fase orgânica) após a separação das fases.

Sistemas mais complexos também podem ser formados, como emulsões sólido-óleo-água (S/O/A) (MCCLEMENTS, 2007). Nesse caso, se as partículas e as gotículas não estiverem mutuamente associadas, o sistema consiste em uma emulsão O/A com as partículas sólidas suspensas (SCHRAMM, 2014a). Por outro lado, as partículas que possuem propriedades tensoativas podem se adsorver na interface óleo-água, atuando na estabilização do sistema emulsionado. As emulsões estabilizadas por partículas sólidas são conhecidas como emulsões de Pickering (LOW et al., 2020). Entretanto, em todas as aplicações do método EIEB descritas na literatura foram usadas apenas emulsões O/A ou A/O, exceto no presente trabalho, onde foi utilizado uma emulsão S/O/A para a determinação simultânea de Ba, Co, Fe e Ni em oleaginosas.

Em geral, as emulsões têm uma aparência leitosa devido ao grande tamanho das gotículas que favorecem a dispersão da luz (SCHRAMM, 2014b; TADROS, 2016). Esses sistemas são termodinamicamente instáveis e requerem energia para serem formados (eles não se formam espontaneamente) (BURGUERA; BURGUERA, 2012). Portanto, é essencial que a mistura da amostra oleosa com a solução extratora aquosa ocorra sob vigorosa agitação (manual ou mecânica) (CARNEIRO et al., 2020; FERNANDES et al., 2019). Além disso, as emulsões tendem a se separar em seus componentes imiscíveis (quebra da emulsão) após um certo período de tempo (MCCLEMENTS; JAFARI, 2018). Entre os mecanismos que podem contribuir para a instabilidade da emulsão estão a coalescência, cremeação e floculação (Figura 3).

Figura 3 – Mecanismos de desestabilização de uma emulsão.



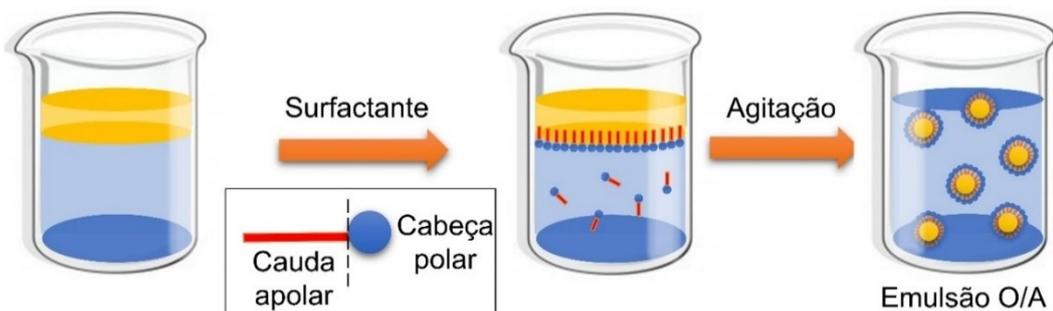
Fonte: Autora.

A cremação ocorre sob influência da gravidade e é o processo pelo qual as gotículas da emulsão se movem para o topo devido a sua menor densidade em relação a fase contínua. O processo inverso, chamado de sedimentação, ocorre quando a fase dispersa têm maior densidade que o dispersante (MCCLEMENTS, 2007; VIANA et al., 2014). Adicionalmente, as gotículas também podem se agregar em flocos formando uma rede bidimensional, fenômeno que é chamado de floculação (VIANA et al., 2014). Neste caso, o conjunto de gotículas se comporta cineticamente como uma única gotícula, porém cada uma mantém a sua integridade inicial (KHAN et al., 2011). Por outro lado, no processo de coalescência as gotículas se unem formando gotículas maiores, resultando na separação das fases (RAVERA et al., 2021).

A estabilidade cinética das emulsões pode ser aumentada pela adição de surfactantes (tensoativos). Os surfactantes são substâncias orgânicas de caráter anfifílico, isto é, possuem uma região hidrofóbica apolar (cadeia longa de hidrocarbonetos; cauda) e uma região hidrofílica (grupo polar ou iônico; cabeça) (MCCLEMENTS, 2007; VALASQUES et al., 2017). Esta característica confere a molécula de surfactante a propriedade de se adsorver na interface óleo/água. Neste caso, a cabeça hidrofílica permanece imersa na fase aquosa e o grupo apolar orienta-se para a fase oleosa (Figura 4). Como resultado, ocorre a redução da tensão

interfacial entre as fases, o que facilita a ruptura das gotículas durante a homogeneização do sistema e favorece a formação de emulsões (FERNANDES et al., 2019). O aumento da área interfacial entre a fase dispersa e a fase contínua também facilita a transferência das espécies de interesse para a solução extratora (PEREIRA et al., 2014). Adicionalmente, a orientação do surfactante produz uma barreira física ao redor das gotículas da fase dispersa, o que impede a agregação e previne a coalescência (DRAPALA; MULVIHILL; O'MAHONY, 2018; VIANA et al., 2014).

Figura 4 – Orientação das moléculas de surfactante na interface óleo/água.



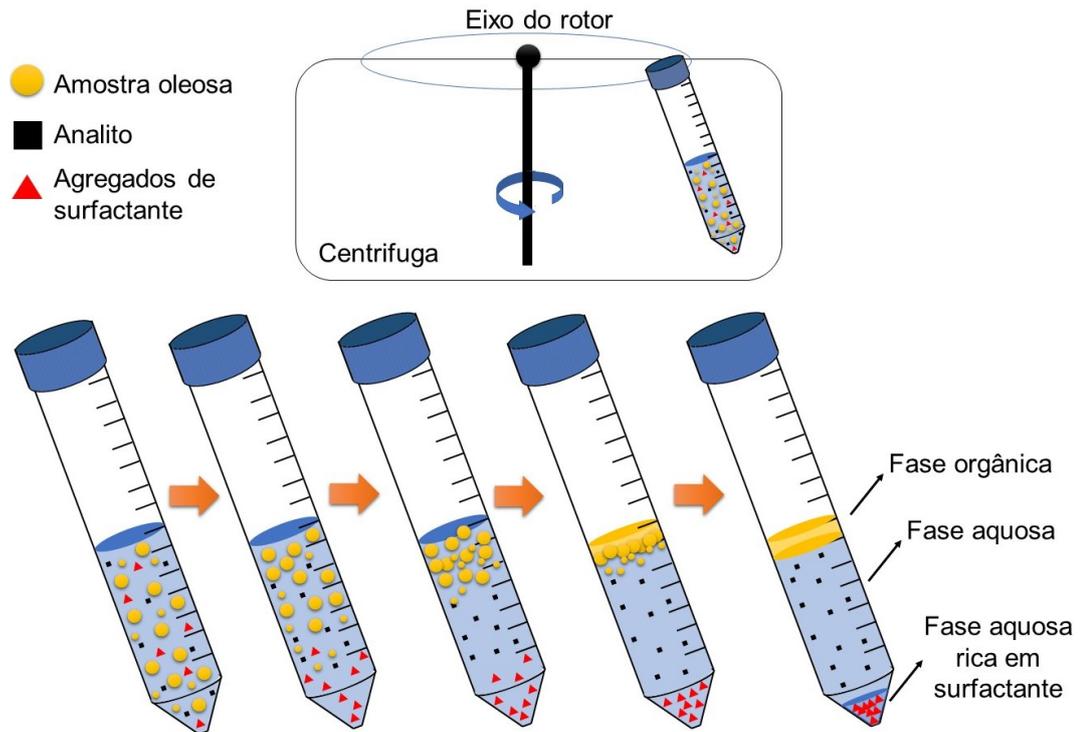
Fonte: Autora.

Os analitos podem estar presentes na amostra oleosa na forma de íons livres, ligados a moléculas orgânicas ou como parte de complexos orgânicos. Deste modo, além do surfactante, a presença de ácido na solução extratora também desempenha um papel importante no método EIEB (ROBAINA; BRUM; CASSELLA, 2012). Os íons  $H^+$  deslocam os metais das estruturas orgânicas presentes no óleo, liberando-os como cátions metálicos para a fase polar (solução extratora), na qual os analitos apresentam maior afinidade (VICENTINO et al., 2020). Em geral, o processo de transferência dos analitos inicia logo após a formação da emulsão. No entanto, a duração desta etapa dependerá da cinética da extração (VINHAL; CASSELLA, 2019). Quando a cinética é lenta, é empregado agitação mecânica e/ou ultrassom para manter as fases em contato durante determinado tempo e promover a lixiviação total dos analitos (CASSELLA et al., 2012). Por outro lado, em muitos casos, as emulsões podem ser quebradas logo após a sua formação devido à rápida transferência dos analitos da fase oleosa para a fase aquosa (MDLULI; NOMNGONGO; MKETO, 2020).

A separação das fases na etapa de quebra da emulsão possibilita a eliminação da matriz complexa da amostra, uma vez que apenas a solução aquosa contendo os analitos extraídos é coletada para análise (CORAZZA; TARLEY, 2016). Assim, frequentemente é possível eliminar efeitos da matriz e utilizar soluções padrões aquosa para calibração (MDLULI; NOMNGONGO; MKETO, 2020). Em geral, a quebra da emulsão é alcançada por meio de aquecimento ou centrifugação (VALASQUES et al., 2017). Apesar do aumento da temperatura diminuir a tensão interfacial, o calor também aumenta o efeito de coalescência devido ao aumento da energia cinética das gotículas, resultando na separação de fases (VIANA et al., 2014). A temperatura de quebra depende da composição da emulsão e, geralmente, temperaturas entre 70 e 90 °C têm sido usadas para este propósito (VALASQUES et al., 2017). Por outro lado, a centrifugação é um procedimento de separação mecânica no qual a emulsão é submetida a uma aceleração centrífuga por determinado período de tempo. Neste caso, o componente de menor densidade tende a se mover em direção ao eixo de rotação da centrífuga, enquanto o componente de maior densidade tende a migrar para longe do eixo (MAJEKODUNMI, 2015).

A Figura 5 mostra uma representação do decurso do tempo de centrifugação de uma emulsão O/A. Inicialmente, o movimento das gotículas de óleo em direção ao eixo de rotação resulta na formação de uma camada de creme, na qual as gotículas estão muito próximas umas das outras, mas mantêm a sua integridade inicial (ANDRÉ et al., 2003). Quando a força centrífuga é suficientemente alta, as gotículas de óleo são forçadas a uma proximidade ainda maior, resultando na ruptura das camadas interfaciais e, conseqüentemente, na quebra da emulsão (MCCLEMENTS, 2007). No método EIEB, normalmente são obtidas duas fases, sendo a fase orgânica superior e a fase aquosa inferior contendo os analitos extraídos. No entanto, em alguns casos, a formação de uma terceira fase rica em surfactante também pode ser observada (Fig. 5). Este fenômeno ocorre quando a solução extratora contém uma concentração de surfactante acima da sua concentração micelar crítica (MDLULI; NOMNGONGO; MKETO, 2020). Assim, após a saturação da interface, as moléculas excedentes de surfactante tendem a se agregar formando micelas. Devido à diferença de densidade, os agregados tendem a migrar para o fundo do frasco, formando a fase rica em surfactante (ANDRÉ et al., 2003).

Figura 5 –Quebra de uma emulsão O/A por centrifugação.

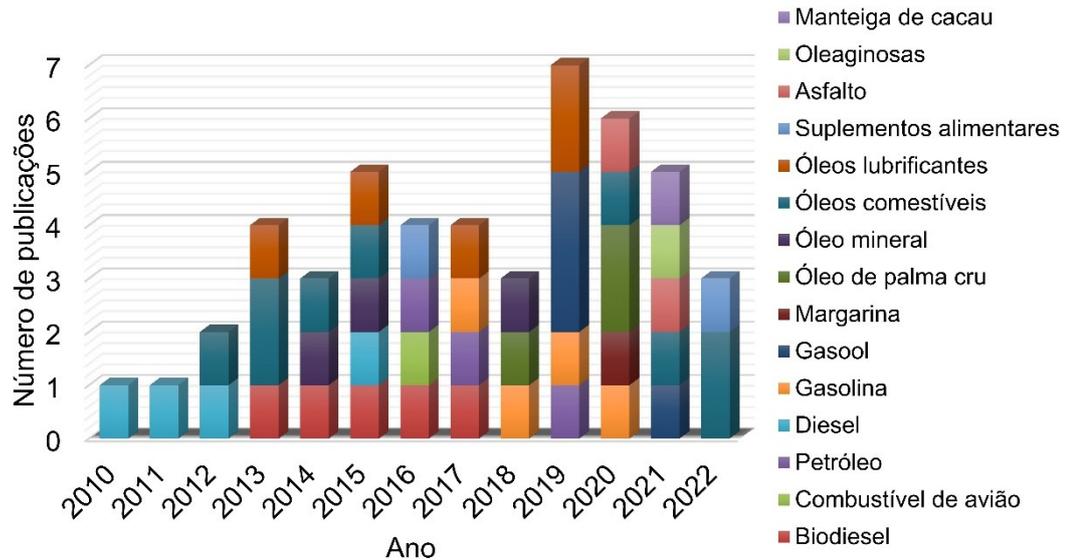


Fonte: Autora.

### 2.3.2 Aplicações do método EIEB

O método EIEB foi inicialmente proposto em 2010 para a extração de Cu, Fe, Ni e Pb de óleo diesel e posterior quantificação destes elementos por GF AAS (CASSELLA et al., 2010). Desde a sua introdução, a EIEB vem ganhando popularidade crescente, sendo empregada com sucesso na extração de metais de diferentes matrizes oleosas (Figura 6).

Figura 6 – Número de aplicações do método de extração induzida por quebra de emulsão (EIEB) entre o período de 2010 a 2022.



Fonte: Autora.

A Tabela 1 mostra as condições experimentais das aplicações do método EIEB reportadas na literatura para determinação de metais por técnicas espectrométricas. As emulsões A/O (33 artigos) têm sido preferidas às emulsões O/A (7 artigos) e S/O/A (este trabalho), com fatores de pré-concentração variando de 2,0 a 13,8. Além disso, o tolueno se destacou entre os solventes orgânicos que têm sido utilizados para diluir/dissolver materiais mais viscosos. Houve também uma maior preferência por Triton X-114 sobre Triton X-100 para formar os sistemas emulsionados. Isso se deve ao fato de que quando esses dois tensoativos são comparados na mesma concentração, o Triton X-114 geralmente leva à formação de emulsões menos estáveis. Assim, as emulsões com Triton X-114 quebram mais rapidamente do que as feitas com a mesma quantidade de Triton X-100 (MDLULI; NOMNGONGO; MKETO, 2020). Em geral, a faixa de concentração na qual Triton X-100 (2,5 a 42,8% m/v) foi usado foi mais ampla do que a de Triton X-114 (0,2 a 20% m/v). Além disso, o tempo necessário para quebrar as emulsões preparadas com Triton X-100 e Triton X-114 variou de 7 a 30 minutos e de 10 a 60 minutos, respectivamente.

Tabela 1 – Condições experimentais das aplicações do método de extração induzida por quebra de emulsão (EIEB) na determinação de metais em amostras oleosas por diferentes técnicas analíticas.

(continua)

Amostra	Analito	Solução extratora			Emulsão	Agitação	Quebra da emulsão	Detecção	Ref.
		Vol. (mL)	HNO <sub>3</sub> % (v/v)	Surfactante % (m/v)					
Biodiesel (20 mL)	Ca e Mg	4	2,1 <sup>a</sup>	7,5 <sup>b</sup>	A/O	Manual	10 min a 90 °C	F AAS	[1]
Biodiesel (5 mL)	Cu, Mn e Ni	1	2,1 <sup>a</sup>	7 <sup>c</sup>	A/O	Agitador (60 min)	7 min a 90 °C	GF AAS	[2]
Biodiesel, diesel e óleo mineral (20 mL)	Hg	4	15	2,5 <sup>c</sup>	A/O	Agitador (30 min)	20 min a 80 °C	CV-AAS	[3]
Biodiesel (10 mg) + hexano (1 mL)	Cu e Pb	1	3,3 <sup>a</sup>	8 <sup>c</sup>	A/O	Agitador (15 min)	15 min a 3600 rpm	GF AAS	[4]
Biodiesel (8 mL)	Mg, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Pb	1	20	7,5 <sup>b</sup>	A/O	Agitador (50 min)	15 min a 5000 rpm	ICP-MS	[5]
Óleo cru (0,3 g) + óleo mineral (2,5 mL)	Ni e V	3	6,5 <sup>a</sup>	20 <sup>b</sup>	O/A	Manual	40 min a 90 °C + 15 min a 5000 rpm	GF AAS	[6]
Óleo cru (0,5 g) + xileno (0,5 mL)	As, Co, Cr, Mn, Mo e Pb	3 g	20	10 <sup>c</sup>	O/A	Vortex (1 min) + Agitador (30 min)	30 min a 90 °C	ICP-MS	[7]

Tabela 1 – Condições experimentais das aplicações do método de extração induzida por quebra de emulsão (EIEB) na determinação de metais em amostras oleosas por diferentes técnicas analíticas.

(continuação)

Amostra	Analito	Solução extratora			Emulsão	Agitação	Quebra da emulsão	Detecção	Ref.
		Vol. (mL)	HNO <sub>3</sub> % (v/v)	Surfactante % (m/v)					
Óleo cru (0,2 g) + xileno (1 mL)	Ba, Ca, Mg e Na	2	10	5 <sup>c</sup>	O/A	Sonicação (25 min) + Vortex (2 min)	10 min a 80 °C + 5 min a 4000 rpm	ICP OES	[8]
Óleo de palma cru (6 mL)	As, Se e Hg	4	HCl 3,75 <sup>a</sup>	0,75 (v/v) <sup>b</sup>	A/O	Sonicação (40 min)	90 °C	HG-AFS	[9]
Óleo de palma cru (5 mL)	Cd e Pb	3	0,53 <sup>a</sup>	3,23 (v/v) <sup>b</sup>	A/O	Manual + Sonicação (18 min)	30 min a 90 °C	GF AAS	[10]
Óleo de palma (6 mL)	Ca, Mg, Mn, Fe e Zn	4	40,6	3,75 <sup>b</sup>	A/O	Sonicação (30 min)	30 min a 90 °C	F AAS	[11]
Diesel (10 mL)	Zn	2	15	5 <sup>b</sup>	A/O	Manual	12 min a 80 °C	F AAS	[12]
Diesel (10 mL)	Cu, Fe, Ni e Pb	2	10	7 <sup>b</sup>	A/O	Manual	15 min a 80 °C	GF AAS	[13]
Diesel (10 mL)	Al, Cu, Mn, Ni, Sn e V	2	10	5 <sup>b</sup>	A/O	Agitador (30 min)	60 min a 3200 rpm	ICP-MS	[14]
Óleos comestíveis (5 mL)	Cr e Mn	1	2,8 <sup>a</sup>	15 <sup>b</sup>	A/O	Manual	10 min a 90 °C	GF AAS	[15]

Tabela 1 – Condições experimentais das aplicações do método de extração induzida por quebra de emulsão (EIEB) na determinação de metais em amostras oleosas por diferentes técnicas analíticas.

(continuação)

Amostra	Analito	Solução extratora			Emulsão	Agitação	Quebra da emulsão	Detecção	Ref.
		Vol. (mL)	HNO <sub>3</sub> % (v/v)	Surfactante % (m/v)					
Óleos comestíveis (4 mL)	Mg, Mn, Fe, Zn, Ag, Ba, Pb e Cr	2	20	12 <sup>b</sup>	A/O	Agitador (20 min)	12 min a 6800 rpm	ICP-MS	[16]
Óleos comestíveis (2 mL)	Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn	2	10	7 <sup>b</sup>	A/O	Manual	80 °C	ICP OES	[17]
Óleos comestíveis (4 mL)	Zn	2	10	7 <sup>b</sup>	A/O	Vortex (5 min)	29-84 min a 80 °C	FI-FAAS	[18]
Óleos comestíveis (4 mL)	Cd	2	10	7 <sup>b</sup>	A/O	Vortex (5 min)	50-84 min a 80 °C	FI-FAAS	[19]
Óleos comestíveis (1 g)	Sn	1	3	2 <sup>b</sup>	A/O	Vortex (15 s)	60 min a 90 °C	GF AAS e ICP-MS	[20]

Tabela 1 – Condições experimentais das aplicações do método de extração induzida por quebra de emulsão (EIEB) na determinação de metais em amostras oleosas por diferentes técnicas analíticas.

(continuação)

Amostra	Analito	Solução extratora			Emulsão	Agitação	Quebra da emulsão	Detecção	Ref.
		Vol. (mL)	HNO <sub>3</sub> % (v/v)	Surfactante % (m/v)					
Óleos comestíveis (6 mL)	Ca, Fe, Mg e Zn	4	1 <sup>a</sup>	1 <sup>b</sup>	A/O	Vortex (10 s) + sonicação (12 min)	30 min a 90 °C	HR-CS FAAS	[21]
Óleos comestíveis (3 mL)	Al, Ba, Cu, Cr, P, Ni, Ti e Zn	2	15	15 <sup>c</sup>	A/O	Vortex (20 s)	20 min a 90 °C	MIP-OES	[22]
Óleos comestíveis (8,3 mL) + xileno (1,7 mL)	Cu	0,990	10	10 <sup>b</sup>	A/O	-	5 min a 90 °C	FIA-F AAS	[23]
Gasool (5 mL)	Ni e V	0,5	10	6 (v/v) <sup>b</sup>	A/O	Manual + sonicação (10 min)	10 min a 90 °C	GF AAS	[24]
Gasool (5 mL)	Cu	5	0,4 <sup>a</sup>	0,2 <sup>b</sup>	O/A	Manual (30 s) + sonicação (10 min)	30 min a 90 °C	HR-CS GF AAS	[25]
Gasolina (10 mL)	Cu, Fe e Pb	2	5	12 <sup>c</sup>	A/O	Manual	10 min a 90 °C	HR-CS FAAS	[26]

Tabela 1 – Condições experimentais das aplicações do método de extração induzida por quebra de emulsão (EIEB) na determinação de metais em amostras oleosas por diferentes técnicas analíticas.

Amostra	Analito	Solução extratora			Emulsão	Agitação	Quebra da emulsão	Detecção	Ref.
		Vol. (mL)	HNO <sub>3</sub> % (v/v)	Surfactante % (m/v)					
Combustível de avião (8 mL)	Cu, Fe, Mn e Zn	1	12	8 <sup>b</sup>	A/O	Agitador (40 min)	16 min a 5000 rpm	ICP-MS	[27]
Óleo lubrificante (4,8 mL) + tolueno ou etilbenzeno (3,2 mL)	Ca, Mg e Zn	2	4,2 <sup>a</sup>	3 <sup>b</sup>	A/O	Manual	30 min a 90 °C	F AAS	[28]
Óleos lubrificantes (4 mL) + tolueno (1 mL)	Mg, Cu, Cr, Ni e Pb	1	15	3 <sup>b</sup>	A/O	Agitador (25 min)	10 min a 6000 rpm	ICP-MS	[29]
Óleos lubrificantes (6,4 mL) + tolueno (1,6 mL)	Cu, Fe e Mn	2	2,8 <sup>a</sup>	3 <sup>b</sup>	A/O	Agitador (30 min)	30 min a 3500 rpm	F AAS	[30]
Óleos lubrificantes (2 g)	Cu, Fe, Ni, Pb e Cr	2	10	7 <sup>c</sup>	A/O	Vortex (30 s) + agitador (30 min)	30 min a 50 °C	ICP-MS	[31]

Tabela 1 – Condições experimentais das aplicações do método de extração induzida por quebra de emulsão (EIEB) na determinação de metais em amostras oleosas por diferentes técnicas analíticas.

(continuação)

Amostra	Analito	Solução extratora			Emulsão	Agitação	Quebra da emulsão	Detecção	Ref.
		Vol. (mL)	HNO <sub>3</sub> % (v/v)	Surfactante % (m/v)					
Óleos lubrificantes (5,2 g) + IBMK (20% m/m)	Be, Ce, Cu, Fe, K, Li, Mn, Mo, Na, Ni, Ca, V, Sr, Tl, Zn, Pb, Cd, As, Cr e Si	-	3 <sup>a</sup>	3 <sup>c</sup>	A/O	Vortex (30 min)	30 min a 3000 rpm	ICP OES	[32]
Óleo mineral (10 mL)	As, Cr, Cu, Mn, Pb and V	2	10	1 <sup>b</sup>	A/O	Manual	90 °C	GF AAS	[33]
Óleo mineral (5 mL)	Cu	1	30	5 <sup>b</sup>	A/O	Agitador (15 min)	10 min a 90 °C	GF AAS	[34]
Ômega-3 (1 mL)	Cd	0,5	3,5 <sup>a</sup>	10,6 <sup>b</sup>	A/O	Manual	10 min a 88 °C	TS-FF AAS	[35]
Margarina (4 g)	Cu, Fe, Mn e Ni	2	10	7 <sup>b</sup>	A/O	Vortex (5 min)	80 °C	GF AAS	[36]

Tabela 1 – Condições experimentais das aplicações do método de extração induzida por quebra de emulsão (EIEB) na determinação de metais em amostras oleosas por diferentes técnicas analíticas.

Amostra	Analito	Solução extratora			Emulsão	Agitação	Quebra da emulsão	Detecção	Ref.
		Vol. (mL)	HNO <sub>3</sub> % (v/v)	Surfactante % (m/v)					
Manteiga de cacau (1 g) + xileno (0,1 mL)	Mg, Ca, Zn e Na	1	1,8 <sup>a</sup>	0,7 <sup>b</sup>	O/A	Vortex (10 s)	7 min a 96 °C + 5 min a 4000 rpm	F AAS	[37]
Suplemento alimentar (0,5 g) + tolueno (1,5 mL)	Cd e Pb	2	HCl 15	5 <sup>c</sup>	O/A	Manual (30 s)	5 min a 4000 rpm	HR-CS GF AAS	[38]
Asfalto (0,08 g) + tolueno (1,5 mL) + óleo mineral (3,5 mL)	Co, Fe e Ni	2	40	40 <sup>c</sup>	A/O	Manual	15 min a 90 °C	HR-CS GF AAS	[39]
Asfalto (0,05 g) + tolueno (1,5 mL) + óleo mineral (0,5 mL)	Cr, Cu, Mn	5	15	3 <sup>c</sup>	O/A	Sonicação (5 min) + Manual	20 min a 90 °C	HR-CS GF AAS	[40]
Oleaginosas (0,8 g)	Ba, Co, Fe e Ni	4	20	15 <sup>c</sup>	S/O/A	Manual	4 min a 90 °C + 10 min a 5000 rpm	HR-CS GF AAS	[41]

<sup>a</sup> mol L<sup>-1</sup>; <sup>b</sup> Triton X-114; <sup>c</sup> Triton X-100.

[1] = (PEREIRA et al., 2014); [2] = (PEREIRA et al., 2013); [3] = (VICENTINO; BRUM; CASSELLA, 2015); [4] = (LIMA et al., 2017); [5] = (LING et al., 2016); [6] = (DE SOUSA; CASSELLA; LEPRI, 2019); [7] = (WUYKE; OROPEZA; FEO, 2017); [8] = (TREVELIN et al., 2016); [9] = (SOUZA VALASQUES et al., 2020); [10] = (VALASQUES et al., 2020); [11] = (VALASQUES et al., 2018); [12] = (CASSELLA et al., 2011); [13] = (CASSELLA et al., 2010); [14] = (CASSELLA et al., 2012); [15] = (ROBAINA; BRUM; CASSELLA, 2012); [16] = (HE et al., 2014); [17] = (BAKIRCIOGLU; KURTULUS; YURTSEVER, 2013); [18] = (BAKIRCIOGLU; TOPRAKSEVER; KURTULUS, 2014); [19] = (BAKIRCIOGLU; TOPRAKSEVER; KURTULUS, 2015); [20] = (DA SILVA et al., 2021); [21] = (DA MATA CERQUEIRA et al., 2022); [22] = (CARNEIRO et al., 2020); [23] = (DROSAKI; ANTHEMIDIS, 2022); [24] = (SOUZA et al., 2019); [25] = (DE SOUZA et al., 2021); [26] = (LEITE et al., 2018); [27] = (HE et al., 2016); [28] = (FERNANDES et al., 2019); [29] = (HE et al., 2015); [30] = (CALDAS et al., 2013); [31] = (YOUSEF AL-DALAHMEH; AL-SWAIDAN; AL-GHAMDI, 2019); [32] = (NOORI; ALSHATTERI; FAKHRE, 2017); [33] = (CASSELLA et al., 2018); [34] = (CALDAS et al., 2014); [35] = (CORAZZA; TARLEY, 2016); [36] = (BAKIRCIOGLU KURTULUS et al., 2020); [37] = (GUIMARÃES et al., 2021); [38] = (LEAL et al., 2022); [39] = Este trabalho (ADOLFO et al., 2020); [40] = Este trabalho (ADOLFO et al., 2021a); [41] = Este trabalho (ADOLFO et al., 2021).

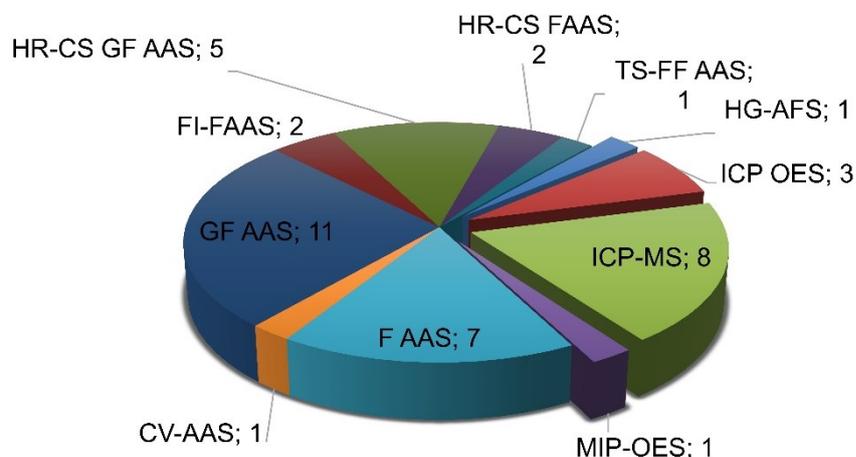
Fonte: Autora.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 1, o  $\text{HNO}_3$  foi praticamente o único ácido utilizado para extrair os analitos das amostras oleosas, com apenas duas exceções em que foi utilizado  $\text{HCl}$ . Essa grande diferença na frequência de uso se deve ao poder oxidante do  $\text{HNO}_3$ , que geralmente leva a uma maior recuperação dos elementos (DE O VICENTINO; BRUM; CASSELLA, 2015; FERNANDES et al., 2019). A concentração máxima de  $\text{HNO}_3$  relatada foi de 40,6% (v/v), porém não foi superior a 20% (v/v) na maioria dos estudos.

A Tabela 1 mostra que as emulsões foram preparadas principalmente por meio de agitação manual, mas o tempo gasto nesta etapa raramente foi mencionado nos artigos. Por outro lado, tempos de agitação de até cinco minutos foram descritos para emulsões preparadas usando vortex. Além disso, banhos de ultrassom e agitadores têm sido usados para agitar continuamente as emulsões durante o tempo de extração, que variou de 0 (quebra da emulsão logo após sua formação) a 60 minutos. Finalmente, a quebra da emulsão por aquecimento tem sido a principal escolha para a separação de fases. Tempos de quebra variando de 7 a 60 minutos foram relatados para temperaturas entre 50 e 96°C. Tempos de quebra semelhantes (5 a 60 minutos) também foram obtidos por centrifugação em velocidades que variam de 3.000 a 6.800 rpm.

A Figura 7 resume as técnicas espectrométricas apresentadas na Tabela 1.

Figura 7 – Técnicas espectrométricas combinadas com a extração induzida por quebra de emulsão para a determinação de metais em matrizes oleosas.



Fonte: Autora.

As técnicas baseadas em AAS têm sido as mais utilizadas em combinação com a EIEB, seguidas por ICP-MS e ICP OES. A espectrometria de emissão óptica com

plasma induzido por micro-ondas (MIP-OES, do inglês *microwave induced plasma optical emission spectrometry*) (CARNEIRO et al., 2020) e a espectrometria de fluorescência atômica (AFS, do inglês *atomic fluorescence spectrometry*) (SOUZA VALASQUES et al., 2020) foram raramente aplicadas. É interessante notar que a maioria dos estudos relatou a determinação de até quatro analitos, o que provavelmente é o principal fator que contribui para a maior preferência por métodos baseados em AAS. Apesar da capacidade multielementar dos ICPs, a análise de poucos elementos por espectrômetros de absorção atômica é favorecida devido aos seus menores custos de operação e manutenção (FERREIRA et al., 2018). Além disso, os instrumentos de AAS também são mais baratos, fáceis de operar e disponíveis na maioria dos laboratórios de rotina (BUTCHER, 2013; BUTLER et al., 2017). Por outro lado, a análise de um número maior de analitos tem sido realizada principalmente por técnicas baseadas em plasma. Entre elas, o ICP-MS tem sido favorecido, provavelmente devido à sua maior sensibilidade em relação ao ICP OES (BECKER, 2005; NAGESWARA RAO; KUMAR TALLURI, 2007) e MIP-OES (WILLIAMS et al., 2019). Além disso, a instrumentação comercial para MIP-OES é recente (SILVA et al., 2021), o que contribui para a baixa popularidade da combinação desta técnica com EIEB.

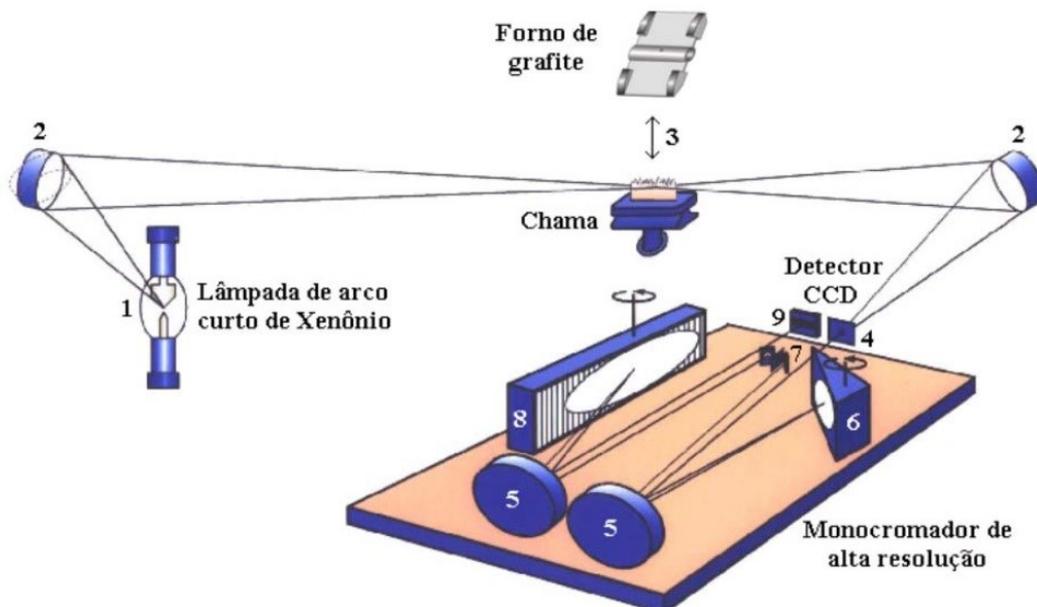
A GF AAS tem sido a técnica baseada em AAS mais utilizada em combinação com EIEB, seguida por F AAS. Este último é um método simples, econômico e permite uma maior frequência analítica do que a GF AAS. No entanto, sua aplicação é limitada a medida de altas concentrações de metais devido ao seu poder de detecção relativamente baixo (BROWN; MILTON, 2005; BUTCHER, 2013). Portanto, a F AAS tem sido aplicada principalmente para determinar elementos majoritários, enquanto a GF AAS tem sido usada para análise de metais traço. Alguns estudos também relataram a combinação de EIEB com HR-CS AAS usando chama (DA MATA CERQUEIRA et al., 2022; LEITE et al., 2018) ou forno (DE SOUZA et al., 2021; LEAL et al., 2022) como atomizador. Além disso, poucos trabalhos descrevem a hifenização de sistemas de introdução de amostras, como geração de vapor frio (CV, do inglês *cold vapor*) (DE O VICENTINO; BRUM; CASSELLA, 2015) geração de spray térmico (TS, do inglês *thermospray*) (CORAZZA; TARLEY, 2016) e injeção em fluxo (FI, do inglês *flow injection*) (BAKIRCIOGLU; TOPRAKSEVER; KURTULUS, 2014, 2015), com técnicas de AAS para melhorar seu desempenho.

## 2.4 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA

### 2.4.1 Instrumentação

A Figura 8 apresenta um arranjo esquemático de um HR-CS AAS com a configuração utilizada.

Figura 8 – Representação esquemática do HR-CS AAS com monocromador DEMON.

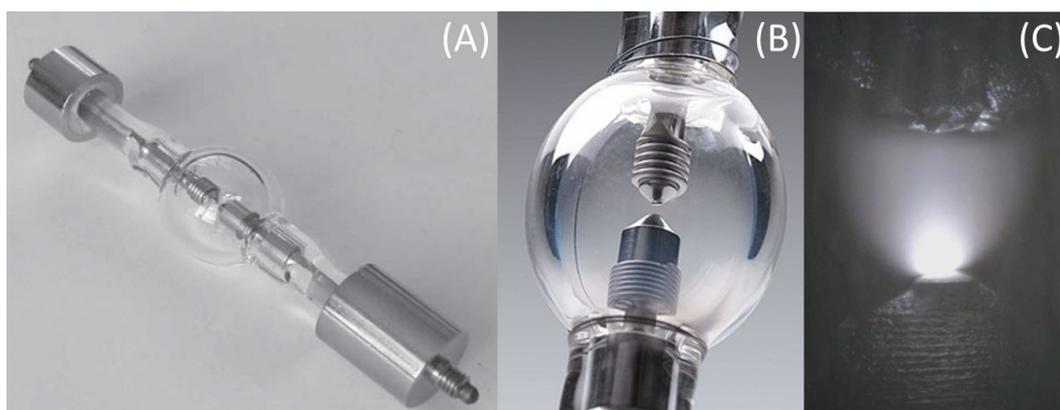


Fonte: (WELZ et al., 2005).

O espectrômetro é equipado com uma lâmpada de arco curto de xenônio de alta pressão como fonte contínua de radiação, um monocromador duplo de alta resolução (DEMON, do inglês *Double-Echelle Monochromator*) composto por um prisma e uma rede de difração *Echelle* e um detector constituído por um arranjo linear de dispositivos de carga acoplada (CCD, do inglês *charge-coupled device*) (WELZ et al., 2010a). A lâmpada de arco curto de Xe (Figura 9) é constituída por dois eletrodos de tungstênio, com distância de 1 mm entre eles, em uma atmosfera de Xe a alta pressão (17 bar, quando fria) (BORGES et al., 2005). Durante a sua operação a uma potência de 300 W, uma descarga elétrica entre os eletrodos aumenta a pressão interna da lâmpada por um fator de 3 a 4 (50 bar). Assim, um micro plasma de alta temperatura (10.000 K) e pequeno diâmetro (< 0,2 mm) é gerado próximo à superfície

do catodo, chamado de “*hot spot*”. Com estas características, a fonte contínua emite radiação de alta intensidade na região do UV/Vis (190 nm – 900 nm) (WELZ et al., 2010b, 2010a). Apesar do micro plasma ser instável devido à sua pequena dimensão e movimento errático típico, seu posicionamento é ativamente corrigido. Um espelho próximo a lâmpada garante que o feixe de radiação esteja constantemente incidindo no centro do atomizador (BORGES et al., 2005; WELZ et al., 2010b).

Figura 9 – Lâmpada de arco curto de xenônio (A) composta por dois eletrodos com distância de 1 mm entre eles (B) operando em modo hot spot (C).



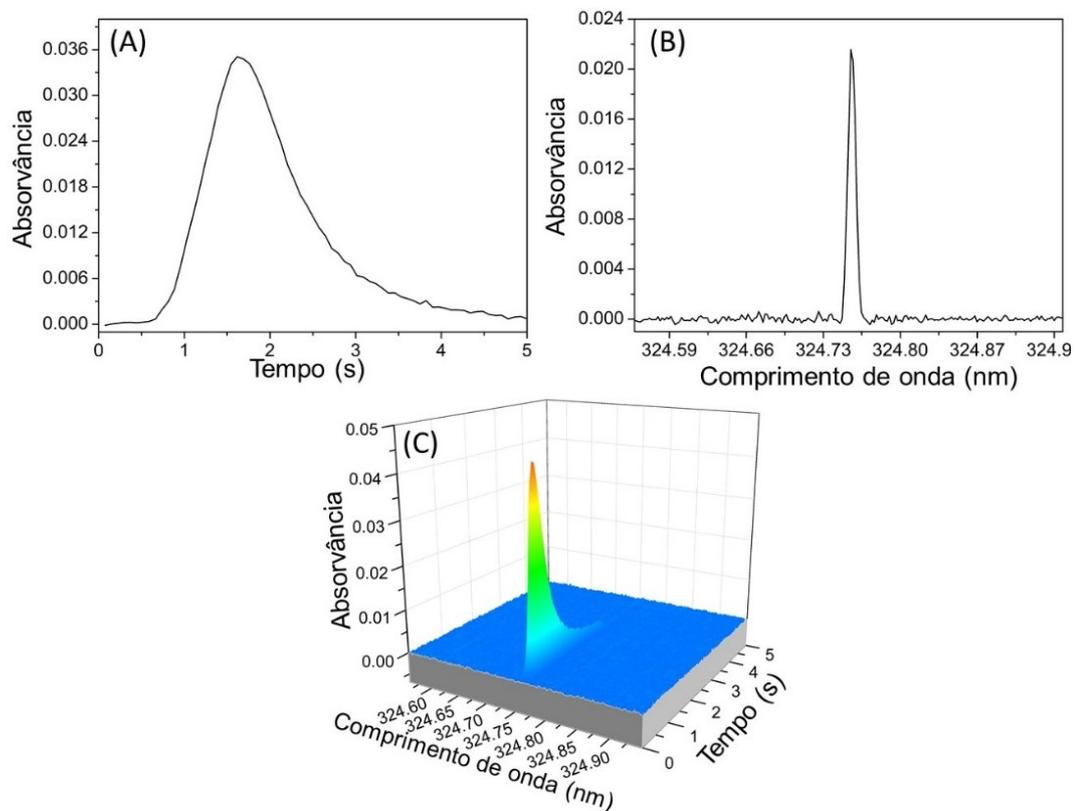
Fonte: adaptado de BORGES et al. (2005) e WELZ et al. (2010).

Após passar pelo volume de absorção, a radiação incidente é direcionada por um espelho para a fenda de entrada do monocromador duplo de alta resolução, onde incidirá em um prisma (BORGES et al., 2005). O prisma desempenha o papel de pré-dispersor, separando a radiação nos diferentes comprimentos de onda que a compõe. Assim, a parte do espectro que contém a linha analítica é selecionada (WELZ et al., 2007). A rotação do prisma garante que o intervalo espectral exato passará pela fenda intermediária. Então, a radiação pré-selecionada é direcionada a rede de difração *Echelle*, que é responsável pela alta resolução espectral (1 – 2 pm/pixel, dependendo do comprimento de onda) (BORGES et al., 2005).

Uma vez que o DEMON não possui uma fenda de saída, toda a porção do espectro que passa pela fenda intermediária atinge o detector. O detector possui 588 pixels equipados com amplificador individual. Deste modo, o instrumento opera de fato com 588 detectores independentes, 200 dos quais são normalmente utilizados para propósitos analíticos (BORGES et al., 2005). Como todos os 200 pixels são iluminados e lidos simultaneamente, é possível visualizar o ambiente espectral ao redor da linha

analítica, que corresponde a  $\pm 0,2 - 0,3$  nm na região do UV e cerca de  $\pm 0,5$  nm na região visível. Outra vantagem do detector CCD é que apenas 3 – 5 pixels são utilizados para medir a absorção atômica. Deste modo, os outros pixels podem ser utilizados para corrigir eventos espectrais contínuos, isto é, eventos que afetam todos os pixels da mesma maneira (WELZ et al., 2010b). Adicionalmente, o comprimento de onda é adicionado como terceira dimensão, fornecendo informações indisponíveis em instrumentos convencionais. Além do tradicional sinal transiente (absorvância *versus* tempo) obtido na AAS com fonte de linha (LS AAS, do inglês *line source*), a HR-CS AAS também oferece o sinal de absorvância *versus* comprimento de onda e o espectro resolvido no tempo (Figura 10) (BORGES et al., 2005).

Figura 10 – Sinal transiente (A), espectro (B) e espectro resolvido no tempo (C) no intervalo espectral entre 324,5583 e 324,9477 nm obtidos para uma solução padrão de Cu ( $5 \mu\text{g L}^{-1}$ ).



Fonte: Autora.

#### 2.4.2 Determinação simultânea multielementar

A utilização de uma fonte de radiação contínua na HR-CS AAS torna possível a determinação simultânea multielementar. No entanto, a aplicação desta estratégia

é limitada pelo potencial dos instrumentos disponíveis. Apesar de uma das grandes vantagens da HR-CS AAS ser a alta resolução, isso também significa que apenas uma pequena porção do espectro atinge o detector (cerca de 0,2-0,3 nm na região do UV e 0,5 nm na região do visível) (GÓMEZ-NIETO et al., 2013). Assim, é necessário encontrar uma região espectral onde as linhas atômicas dos analitos estejam próximas o suficiente para serem monitoradas simultaneamente (BOSCHETTI et al., 2014). Deste modo, embora Co e Fe tenham mais de 500 linhas de absorção cada e Ni tenha cerca de 350 linhas atômicas, apenas algumas linhas destes elementos podem ser monitoradas ao mesmo tempo. Esta dificuldade aumenta para os elementos que possuem um número menor de linhas de absorção, como o Ba (WELZ et al., 2005).

Outro fator a ser considerado na seleção dos comprimentos de onda é a concentração esperada dos analitos na amostra. A razão entre a sensibilidade das linhas monitoradas deve ser compatível com a razão entre a concentração dos elementos (WELZ et al., 2010b). No entanto, a HR-CS AAS também oferece estratégias para aumentar ou diminuir a sensibilidade das medidas (item 2.4.3). Adicionalmente, o comportamento termoquímico dos analitos também pode influenciar na análise, principalmente quando os elementos possuem características térmicas diferentes. Deste modo, a otimização adequada do programa de temperatura é essencial na determinação simultânea multielementar. Em geral, a temperatura de pirolise é escolhida com base no elemento mais volátil. Por outro lado, a temperatura de atomização normalmente é selecionada de acordo com o elemento mais refratário (AMORIM et al., 2008; FERREIRA et al., 2018; RESANO; FLÓREZ; GARCÍA-RUIZ, 2013).

A primeira aplicação envolvendo a determinação simultânea por HR-CS GF AAS foi reportada em 2009. Neste caso, os autores usaram a linha principal de Cd (228,802 nm) e a linha secundária de Fe (228,726 nm) para determinar simultaneamente estes elementos em grãos (DOS SANTOS et al., 2009a). Deste então, diversos trabalhos têm sido reportados sobre este assunto, como pode ser visto nos artigos de revisão publicados recentemente (FERREIRA et al., 2018; FILATOVA et al., 2020; PASIAS et al., 2021). Em geral, a determinação simultânea de apenas dois elementos tem sido discutida, principalmente devido as restrições impostas pela instrumentação (PASIAS et al., 2021). No entanto, há algumas exceções em que três ou mais elementos foram monitorados ao mesmo tempo, como na determinação

simultânea de Al, Co e Fe em águas residuais (OZBEK; OZCAN, 2016), Cd, Fe e Sn em alimentos enlatados (LEAO et al., 2016), Fe, Ni e V em cinzas volantes de combustível (CÁRDENAS VALDIVIA et al., 2018), Co, Fe, Ni e K em águas residuais (OZBEK, 2019) e Co, Fe, Ni e Pb em nanotubos de carbono (RESANO et al., 2013).

As linhas de absorção de Fe (352,604) e Ni (352,404 nm) selecionadas no presente estudo já foram usadas para determinar simultaneamente estes elementos em suplementos multivitamínicos minerais (ADOLFO et al., 2019) e guaraná (ADOLFO et al., 2020b). Estas linhas também foram usadas em conjunto com a linha de Co em 352,685 nm para quantificar os três analitos em material de referência certificado de tecido de ostra (RESANO et al., 2011). No entanto, é a primeira vez que a linha secundária de Ba em 352,497 nm é monitorada na mesma janela espectral dos três analitos. A determinação simultânea multielementar por HR-CS GF AAS apresenta vantagens como o aumento da frequência analítica, menor custo de análise e o aumento do rendimento do forno de grafite (FERREIRA et al., 2018).

### 2.4.3 Seleção do número de pixels

Cada pixel de um arranjo CCD atua como um detector independente. Portanto, a intensidade da radiação é convertida em absorvância para cada pixel individualmente. O pixel central (CP, do inglês *center pixel*) mede a absorvância no centro da linha analítica, enquanto os pixels adjacentes medem a absorvância nas asas da linha. Deste modo, é possível somar a absorvância integrada obtida em mais de um pixel para obter a absorvância selecionada do volume de pico (PVSA, do inglês *peak volume selected absorbance*) (HEITMANN et al., 2007). Assim, a HR-CS AAS permite aumentar ou diminuir a sensibilidade de acordo com o número de pixels selecionadas para a quantificação do analito. Em geral, a melhor sensibilidade é obtida quando 3-5 pixels são usados para a medida, cobrindo o centro da linha e a maior parte das asas da linha ( $CP \pm 1$  e  $CP \pm 2$ ) (WELZ et al., 2014). No entanto, o número ótimo de pixels depende do perfil do pico. Quando muitos pixels são selecionados, o ligeiro aumento da sensibilidade não compensa o aumento do ruído. Como consequência, piores LODs são obtidos (HEITMANN et al., 2007).

Por outro lado, a sensibilidade pode ser reduzida ao usar apenas o CP ou pares de pixels mais distantes do CP, como  $\pm 1$  e  $\pm 2$ , para calcular a PVSA (FICK et al., 2018). Esta estratégia tem sido usada para estender a faixa linear de trabalho e é

especialmente útil para determinações simultâneas multielementares. Em alguns casos, a razão entre a sensibilidade das linhas selecionadas para a determinação simultânea não é compatível com a razão da concentração dos elementos nas amostras. Assim, a utilização das asas da linha permite “ajustar” a sensibilidade da linha mais sensível de acordo com a concentração do analito (DITTERT et al., 2010; DOS SANTOS et al., 2009b).

### **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 INSTRUMENTAÇÃO**

As determinações foram realizadas usando um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua modelo ContrAA 700 (Analytik Jena, Jena, Alemanha), equipado com atomizador de forno de grafite e amostrador líquido automático modelo MPE 60. O sistema óptico do espectrômetro consiste em uma lâmpada de arco curto de xenônio operando em modo *hot-spot* como fonte de radiação contínua, um monocromador duplo de alta resolução composto por um prisma e uma rede Echelle (DEMON, do inglês *Double-Echelle Monochromator*) e um detector constituído por um arranjo linear de dispositivos de carga acoplada (CCD, do inglês *charge-coupled device*).

Em todos os métodos desenvolvidos por HR-CS GF AAS, a atomização foi feita em tubos de grafite recobertos piroliticamente sem plataforma PIN integrada, exceto para a determinação monoelementar de Cr, Cu e Mn, na qual foram utilizados tubos de grafite com plataforma PIN integrada. Em todos os casos, foi usado um volume de amostra de 20  $\mu$ L. A Tabela 2 apresenta os programas de temperatura otimizados para a determinação monoelementar de Cr, Cu e Mn em asfalto. Os programas de temperatura otimizados para a determinação simultânea de Co, Fe e Ni em asfalto e de Ba, Co, Fe e Ni em oleaginosas são apresentados, respectivamente, na Tabela 3 e na Tabela 4.

Tabela 2 – Programas de temperatura para a determinação monoelementar de Cr, Cu e Mn em asfalto por HR-CS GF AAS.

<b>Etapa</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Rampa (°C s<sup>-1</sup>)</b>	<b>Tempo de permanência (s)</b>
Secagem	90	3	20
Secagem	110	5	10
Pirólise	1200 <sup>a, b</sup> , 1100 <sup>c</sup>	300	10
Auto-zero	1200 <sup>a, b</sup> , 1100 <sup>c</sup>	0	5
Atomização	2700 <sup>a</sup> , 2200 <sup>b</sup> , 2500 <sup>c</sup>	1500 <sup>a, c</sup> , FP <sup>b</sup>	5
Limpeza	2720 <sup>a</sup> , 2500 <sup>b</sup> , 2600 <sup>c</sup>	500	4

<sup>a</sup> Cr, <sup>b</sup> Mn, <sup>c</sup> Cu.

Fonte: Autora.

Tabela 3 – Programa de temperatura para a determinação simultânea de Co, Fe e Ni em asfalto por HR-CS GF AAS.

<b>Etapa</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Rampa (°C s<sup>-1</sup>)</b>	<b>Tempo de permanência (s)</b>
Secagem	90	3	20
Secagem	110	5	10
Pirólise	700	100	5
Auto-zero	700	0	5
Atomização	2400	1500	5
Limpeza	2600	500	4

Fonte: Autora.

Tabela 4 – Programa de temperatura para a determinação simultânea de Ba, Co, Fe e Ni em oleaginosas por HR-CS GF AAS.

<b>Etapa</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Rampa (°C s<sup>-1</sup>)</b>	<b>Tempo de permanência (s)</b>
Secagem	90	3	20
Secagem	110	5	10
Pirólise	1000	300	10
Auto-zero	1000	0	5
Atomização	2700	1500	10
Limpeza	2720	500	5

Fonte: Autora.

Para fins comparativos, a digestão total das amostras de asfalto e oleaginosas foi realizada utilizando um sistema de reação assistida por micro-ondas modelo Multiwave Pro (Anton Paar GmbH, Graz, Áustria), equipado com um rotor 24HVT50 com capacidade para 24 tubos de Teflon. As medidas de Co, Cr, Cu, Fe, Mn e Ni nas

amostras de asfalto digeridas e de Ba, Co, Fe e Ni nas amostras de oleaginosas digeridas foram realizadas por HR-CS GF AAS. Em todos os casos foram utilizados tubos de grafite recobertos piroliticamente com plataforma PIN integrada e volume de amostra de 20  $\mu$ L. As determinações foram feitas usando as linhas primárias de Ba (553,548 nm), Co (240,725 nm), Cr (357,868 nm), Cu (324,754 nm), Fe (248,327 nm), Mn (279,4817 nm) e Ni (232,002 nm) e de acordo com os programas de temperatura recomendados pelo fabricante.

Para a determinação de Cr, Cu e Mn em asfalto também foram avaliados outros métodos de preparo de amostra (além da digestão ácida assistida por micro-ondas), incluindo extração ácida assistida por ultrassom (USE), diluição direta (DD) e emulsificação (E). As medidas dos três elementos foram feitas por HR-CS GF AAS, utilizando a linha atômica principal de cada um. Em todos os casos, foi utilizado forno de grafite com plataforma PIN integrada e volume de amostra de 20  $\mu$ L. Os programas de temperatura otimizados para a determinação de Cr, Cu e Mn após a aplicação dos procedimentos DD e E estão apresentados na Tabela 5. Para o procedimento E, foi utilizado 5  $\mu$ L de álcool etílico como modificador químico. Para as medidas de Cr, Cu e Mn após o procedimento USE, foi utilizado os mesmos programas de temperatura apresentados na Tabela 2.

Tabela 5 – Programas de temperatura para a determinação monoelementar de Cr, Cu e Mn em asfalto por HR-CS GF AAS após os procedimentos de diluição direta e emulsificação da amostra.

<b>Etapa</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Rampa (°C s<sup>-1</sup>)</b>	<b>Tempo de permanência (s)</b>
Secagem	90	3	20
Secagem	95	5	15
Secagem	110	5	10
Pirólise	300	100	10
Pirólise	1400 <sup>a</sup> , 1200 <sup>b</sup> , 1000 <sup>c</sup> , *	300	10
Auto-zero	1400 <sup>a</sup> , 1200 <sup>b</sup> , 1100 <sup>c</sup> , *	0	5
Atomização	2600 <sup>a</sup> , 2200 <sup>b</sup> , 2500 <sup>c</sup>	1500 <sup>a, c</sup> , FP <sup>b</sup>	3 <sup>a</sup> , 5 <sup>b, c</sup>
Limpeza	2720 <sup>a</sup> , 2500 <sup>b</sup> , 2650 <sup>c</sup>	500	4

<sup>a</sup> Cr, <sup>b</sup> Mn, <sup>c</sup> Cu, \* Tp(emulsificação) = 1100 °C.

Fonte: Autora.

### 3.1.1 Determinação monoelementar de Cr, Cu e Mn em asfalto

A determinação de Cr, Cu e Mn em asfalto por HR-CS GF AAS foi realizada de forma monoelementar. Deste modo, foram usadas as linhas primárias destes elementos em 357,868 nm para Cr, 324,754 nm para Cu e 279,481 nm para Mn. As medidas foram feitas usando o pixel central (CP) mais 2 pixels adjacentes ( $CP \pm 1$ ) para cada um dos analitos. A PVSA, isto é, a absorvância integrada ( $A_{int}$ ) de 3 pixels para Cr, Cu e Mn foi usada para a avaliação do sinal e quantificação dos analitos, com um tempo de integração de 5 s.

### **3.1.2 Determinação simultânea de Co, Fe e Ni em asfalto**

As linhas secundárias de Co, Fe e Ni em 352,685 nm (22 vezes menos sensível que a linha primária de Co em 240,725 nm), 352,604 nm (870 vezes menos sensível que a linha primária de Fe em 248,327 nm) e 352,454 nm (5,3 vezes menos sensível que a linha primária de Ni em 232,002 nm), respectivamente, foram utilizadas para a determinação simultânea destes elementos em asfalto. A faixa espectral entre 352,3165 e 352,7178 nm foi monitorada pelos 200 pixels utilizados para propósitos analíticos. As medidas foram feitas usando os pixels centrais mais quatro pixels adjacentes ( $CP \pm 2$ ) para Co ( $185 \pm 2$ ) e Fe ( $144 \pm 2$ ). Para Ni, a fim de estender a faixa linear de trabalho, as medidas foram feitas nas asas da linha analítica, usando quatro pixels laterais (pixels 67, 68, 71 e 72). A absorvância integrada de 5 pixels para Co e Fe e 4 pixels para Ni foi usada para a avaliação do sinal e quantificação dos analitos, com um tempo de integração de 5 s.

### **3.1.3 Determinação simultânea de Ba, Co, Fe e Ni em oleaginosas**

As mesmas linhas atômicas de Co (352,685 nm), Fe (352,604 nm) e Ni (352,454 nm) usadas para a determinação destes elementos em asfalto, com a adição da linha secundária de Ba em 352,497 nm (sensibilidade relativa = 0,059%), foram utilizadas para a determinação simultânea destes quatro elementos em oleaginosas. Neste caso, o intervalo espectral observado foi de 352,3338 a 352,7348 nm. As medidas foram feitas usando os pixels centrais mais quatro pixels adjacentes ( $CP \pm 2$ ) para Ba ( $82 \pm 2$ ), Co ( $175 \pm 2$ ), Fe ( $134 \pm 2$ ) e Ni ( $60 \pm 2$ ). A PVSA foi calculada a partir de 5 pixels para cada um dos analitos, com um tempo de integração de 10 s.

### 3.2 REAGENTES E SOLUÇÕES

Todos os reagentes usados foram de grau de pureza analítico. A água ultrapura com resistividade de 18,2 M  $\Omega$  cm foi obtida por um sistema de purificação Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA). O ácido nítrico concentrado (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) foi bidestilado em um destilador de ácidos (Distillacid, Bergrof BSB 939-IR, Eningen, Alemanha). O procedimento de descontaminação dos materiais consistiu em manter a vidraria em solução de HNO<sub>3</sub> 10% (v/v) e os frascos plásticos imersos em uma solução de ácido nítrico-etanol 10% (v/v), ambos por pelo menos 24 horas, sendo lavados com água purificada antes do uso.

As soluções estoque contendo 10 mg L<sup>-1</sup> de Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mn ou Ni, foram preparadas a partir das soluções padrões de 1000 mg L<sup>-1</sup> de cada um dos elementos (SpecSol, Quimlab, São Paulo, Brasil) e acidificadas com 50  $\mu$ L de ácido nítrico 65 % (v/v). As soluções padrões empregadas para calibração foram preparadas diariamente por diluições adequadas das soluções estoque com água purificada. Para a quantificação de Cr, Cu e Mn, foram usadas soluções padrões monoelementares. Para a determinação simultânea de Co, Fe e Ni e de Ba, Co, Fe e Ni foram usadas soluções padrões multielementares.

Para preparar as soluções estoque orgânicas de Cr (10 mg Kg<sup>-1</sup>), Cu (10 mg Kg<sup>-1</sup>) e Mn (10 mg Kg<sup>-1</sup>), os padrões organometálicos contendo 1000 mg Kg<sup>-1</sup> de cada um dos analitos (Conostan, Houston, EUA) foram diluídos com óleo mineral (VHG Labs, Manchester, NH, EUA). Os padrões orgânicos usados para as calibrações foram preparados diariamente pelo mesmo método empregado para as amostras.

Para a otimização dos procedimentos de extração induzida por quebra de emulsão, as soluções extratoras contendo HNO<sub>3</sub> e Triton X-100 (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) foram preparadas a partir de diluições adequadas de ácido nítrico 65% (v/v) e surfactante em água ultrapura. Antes da extração, as amostras de asfalto foram diluídas em tolueno (Merck, Darmstadt, Alemanha) e misturadas com óleo mineral para ajustar a viscosidade. De forma similar, hexano (Merck, Darmstadt, Alemanha), tolueno e óleo mineral também foram avaliados durante a otimização da EIEB para as amostras de oleaginosas.

Para a digestão total das amostras foi usado ácido nítrico concentrado e peróxido de hidrogênio 30% (m/v) (Synth, São Paulo, Brasil). Para os procedimentos

USE, DD e E foi utilizado tolueno, HNO<sub>3</sub> 65% (v/v), Triton X-100 e etanol 95% (v/v) (Vetec).

### 3.3 AMOSTRAS

#### 3.3.1 Asfalto

As três amostras de cimento asfáltico de petróleo 50/70 (CAP-01, CAP-02 e CAP-03) analisadas neste trabalho são de diferentes refinarias brasileiras e foram fornecidas pelo Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES) da Petrobras. As amostras foram armazenadas a, aproximadamente, 2 °C até o uso. A amostra CAP-01 foi usada como uma amostra representativa para o desenvolvimento e otimização do método.

#### 3.3.2 Oleaginosas

As cinco amostras analisadas foram obtidas em mercados locais em Santa Maria, Brasil. As amostras incluíram amendoim (A) e quatro espécies diferentes de castanhas cruas, sendo castanha-do-pará (CP), castanha de caju (CJ), avelã (AV) e noz pecan (NP), conforme ilustra a Figura 11. Antes da análise, cerca de 100 g de cada amostra (sem casca) foram triturados em um moedor de alimentos com lâminas plásticas. O procedimento foi feito até que todo o óleo fosse liberado e as partículas finamente moídas, resultando em uma pasta fina. A pasta foi peneirada e armazenada em tubos plásticos a aproximadamente 2 °C até o uso. A castanha-do-pará (CP) foi usada como uma amostra representativa para o desenvolvimento e otimização do método.

Figura 11 – Amostras de oleaginosas analisadas.

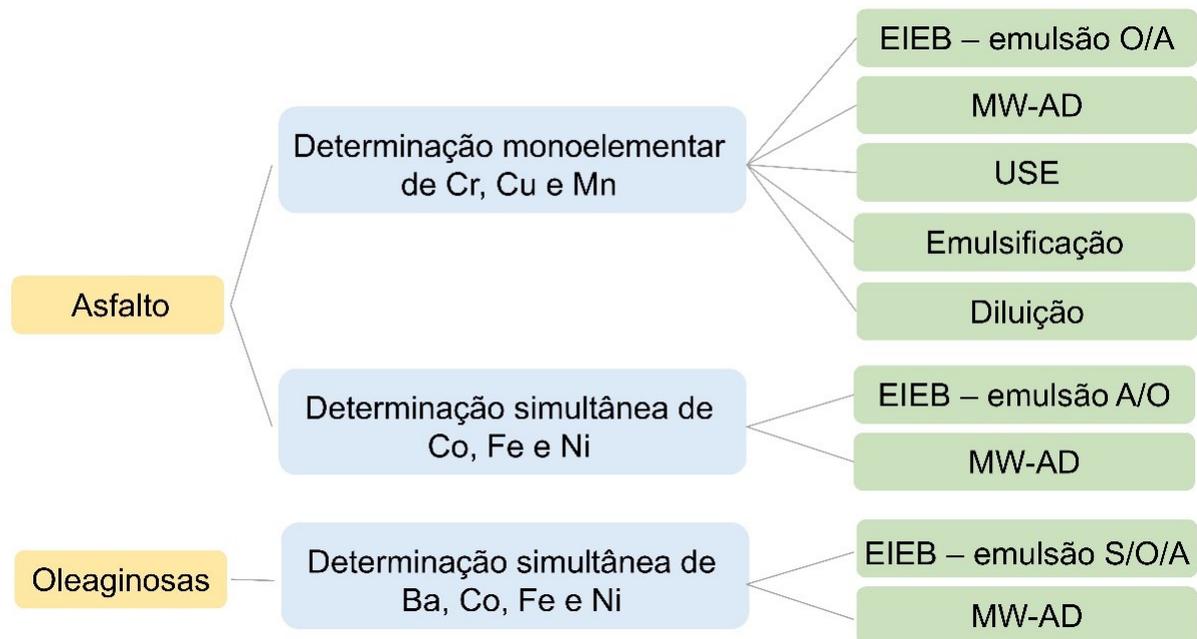


Fonte: Autora.

### 3.4 PROCEDIMENTOS DE PREPARO DE AMOSTRA

A Figura 12 resume os métodos de preparo empregados para as amostras de asfalto e oleaginosas.

Figura 12 – Diferentes métodos de preparo de amostra empregados para a determinação monoelementar de Cr, Cu e Mn em asfalto e determinação simultânea de Co, Fe e Ni em asfalto e de Ba, Co, Fe e Ni em oleaginosas por HR-CS GF AAS.



Fonte: Autora.

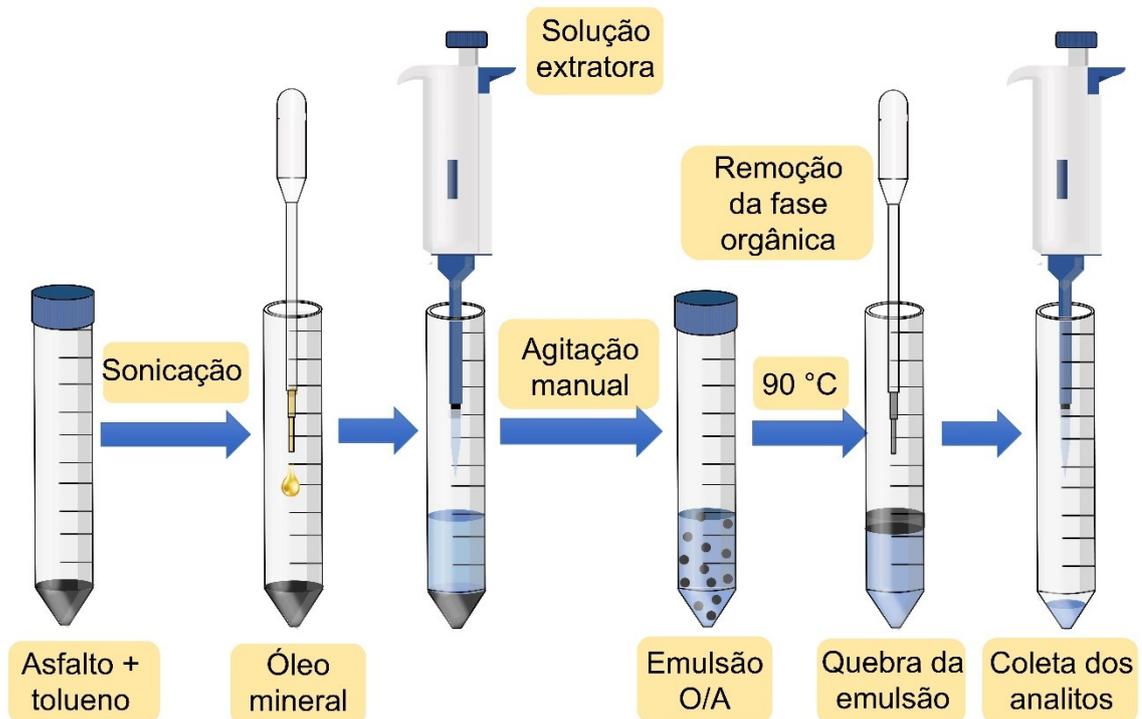
#### 3.4.1 Asfalto

Para a determinação monoelementar de Cr, Cu e Mn em asfalto, os seguintes métodos de preparo foram utilizados: extração induzida por quebra de emulsão O/A (item 3.4.1.1), digestão ácida assistida por micro-ondas (item 3.4.1.2), extração ácida assistida por ultrassom (item 3.4.1.3), emulsificação (item 3.4.1.4) e diluição direta com solvente orgânico (item 3.4.1.5). Para a determinação simultânea de Co, Fe e Ni em asfalto foi empregada a extração induzida por quebra de emulsão A/O, descrita no item 3.4.1.6 e a digestão ácida assistida por micro-ondas (item 3.4.1.2).

### 3.4.1.1 Extração induzida por quebra de emulsão O/A (EIEB) para Cr, Cu e Mn

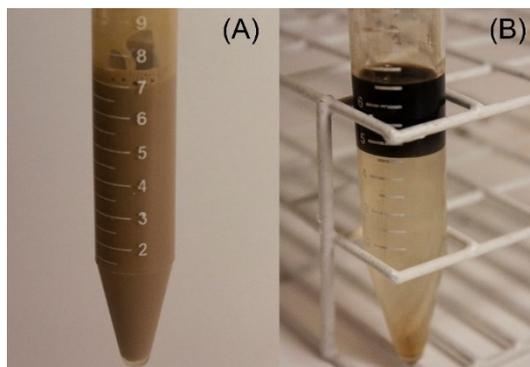
Aproximadamente 0,05 g da amostra de asfalto foram diluídos com 1,5 mL de tolueno em um tubo plástico de 15 mL. A amostra foi sonicada por 5 minutos em um banho ultrassônico para completar a homogeneização. Após, foi adicionado 0,5 mL de óleo mineral, seguido da adição de 5 mL da solução extratora contendo 3% (m/v) de Triton X-100 e 15% (v/v) de HNO<sub>3</sub>. O frasco foi manualmente agitado para formar a emulsão O/A e imediatamente transferido para o banho termostático (90 °C), onde foi mantido por 20 minutos para separar as fases. A fase orgânica superior foi removida com uma pipeta de Pasteur. A fase aquosa contendo os analitos foi coletada com uma micropipeta para posterior análise por HR-CS GF AAS. O procedimento foi realizado em triplicata tanto para as amostras quanto para o branco analítico. O tempo total do preparo da amostra foi de 25 minutos. A Figura 13 ilustra o método EIEB desenvolvido para a extração de Cr, Cu e Mn em asfalto. A Figura 14 mostra a emulsão O/A antes e depois da separação das fases.

Figura 13 – Procedimento de extração induzida por quebra de emulsão O/A para a extração e determinação monoelmental de Cr, Cu e Mn em asfalto por HR-CS GF AAS.



Fonte: Autora.

Figura 14 – Emulsão O/A antes (A) e depois (B) da quebra por aquecimento a 90 °C. A fase orgânica superior contém asfalto, tolueno e óleo mineral e a fase aquosa inferior contém os analitos extraídos.



Fonte: Autora.

#### 3.4.1.2 Digestão ácida assistida por micro-ondas (MW-AD)

Aproximadamente 100 mg das amostras foram pesados nos frascos de Teflon do sistema de digestão por micro-ondas. Após, 5 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram adicionados a cada frasco. Então, as amostras foram submetidas ao seguinte programa de digestão: I) 5 min de rampa e permanência por 2 min a 80 °C; II) 5 min de rampa e permanência por 5 min a 140 °C; III) 10 min de rampa e permanência por 35 min a 190 °C e IV) 20 min para resfriamento. O programa de digestão utilizado foi proposto por Munoz e colaboradores (2007) para o preparo de amostras de petróleo. As soluções digeridas foram quantitativamente transferidas para tubos volumétricos de 15 mL e aferidas com água ultrapura. O procedimento para as amostras e soluções em branco foi realizado em triplicata. O tempo total de preparo da amostra foi de 82 min.

#### 3.4.1.3 Extração ácida assistida por ultrassom (USE)

A extração ácida de Cr, Cu e Mn das amostras de asfalto foi baseado no método proposto por Chauhan e Klerk (2020) para a extração de V, Ni, Fe e Ca de petróleo. Um volume de 0,6 mL de tolueno foi adicionado à cerca de 0,1 g de amostra previamente pesados em tubo plástico. Após, 1,5 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado foi adicionado ao tubo, seguido de agitação em vórtex por 2 minutos. Então, a amostra foi aquecida em banho termostático a 85 °C por 30 min e imediatamente transferida para banho ultrassônico por 15 min, onde duas fases foram obtidas. Após remover a

fase orgânica superior com uma pipeta de Pasteur, a solução aquosa foi coletada com uma micropipeta e diluída 10 vezes com água ultrapura. O procedimento foi realizado em triplicata para as amostras e solução em branco. O tempo total de preparo de amostra foi de 47 minutos.

#### 3.4.1.4 Emulsificação (E)

O procedimento de emulsificação empregado para as amostras de asfalto foi de acordo com o proposto na literatura para a determinação de Ca, Mg, Sr e Ba em petróleo (PESSOA et al., 2012b). Uma alíquota de 0,3 g de amostra foi pesada em tubo plástico e diluída com 1 mL de tolueno. A amostra foi sonicada por 5 minutos em banho ultrassônico. Posteriormente, foi adicionado 100 mg de Triton X-100 e o volume foi aferido a 10 mL com uma solução de HNO<sub>3</sub> 0,2% (v/v). A amostra foi manualmente agitada por 2 minutos e então sonicada por 5 min, seguido de agitação por mais 2 min. O procedimento foi realizado em triplicata para as amostras e solução em branco. O tempo total de preparo da amostra foi de 14 min. Antes de cada medida instrumental, a amostra foi agitada com uma pipeta de Pasteur para garantir a homogeneidade da emulsão. Adicionalmente, 5 µL de etanol 95% (v/v) foram introduzidos no forno de grafite junto com a amostra para evitar a formação de espuma.

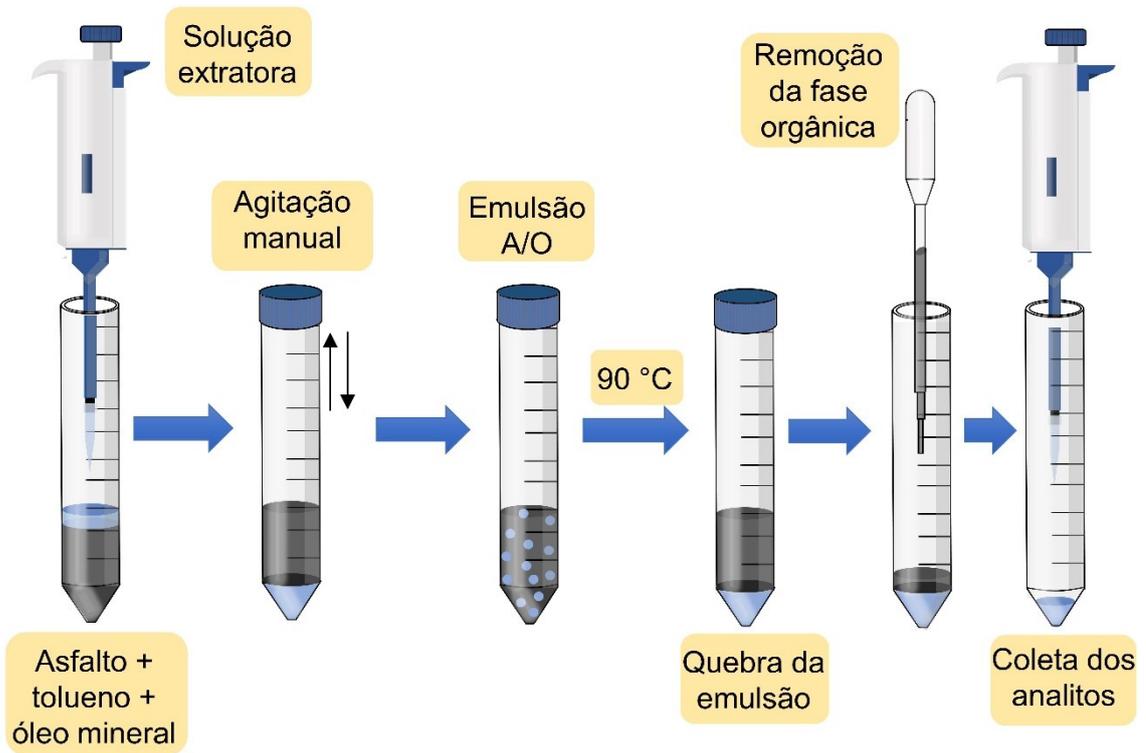
#### 3.4.1.5 Diluição direta (DD)

O procedimento de diluição da amostra com solvente orgânico foi conforme descrito na literatura (PESSOA et al., 2012a). Cerca de 0,3 g de asfalto foram diluídas com 10 mL de tolueno. A amostra foi homogeneizada através de sonicação por 5 min. O procedimento foi realizado em triplicata para as amostras e solução em branco. Após o preparo, as amostras foram imediatamente analisadas por HR-CS GF AAS. Neste caso, os frascos do amostrador automático e o capilar do equipamento foram de PTFE.

#### 3.4.1.6 Extração induzida por quebra de emulsão A/O (EIEB) para Co, Fe e Ni

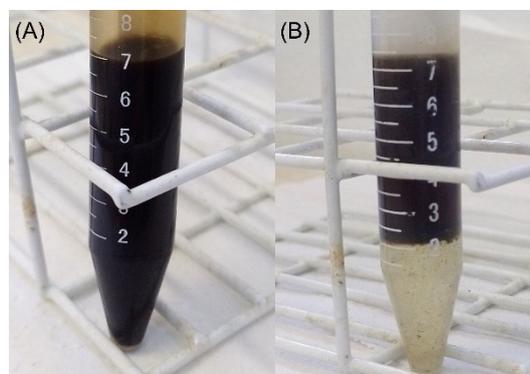
Cerca de 0,08 g da amostra foram pesados em um tubo de plástico de 15 mL e 1,5 mL de tolueno foi adicionado para diluir a amostra. Em seguida, a amostra homogeneizada foi misturada com 3,5 mL de óleo mineral. O óleo foi usado para ajustar a viscosidade da fase orgânica e permitir uma mistura adequada com a solução extratora aquosa. Então, 2 mL da solução extratora contendo 40% (v/v) de HNO<sub>3</sub> e 40% (v/v) de Triton X-100 foram adicionados à amostra, que foi vigorosamente agitada de forma manual por 30 s. Logo após a formação da emulsão A/O, o tubo foi transferido para o banho termostático a 90 °C, onde foi mantido por 15 minutos para quebrar a emulsão. A fase orgânica superior contendo o asfalto foi removida com pipeta de Pasteur. A fase aquosa inferior, contendo os analitos extraídos, foi coletada com uma micropipeta e empregada na quantificação de Co, Fe e Ni. A Figura 15 ilustra as etapas do procedimento EIEB desenvolvido. O procedimento foi realizado em triplicata para as amostras e soluções em branco. O tempo de preparo de amostra foi de aproximadamente 17 minutos. A Figura 16 mostra a emulsão A/O antes e depois da separação das fases.

Figura 15 – Procedimento de extração induzida por quebra de emulsão A/O para a extração e determinação simultânea de Co, Fe e Ni em asfalto por HR-CS GF AAS.



Fonte: Autora.

Figura 16 – Emulsão A/O antes (A) e depois (B) da quebra por aquecimento a 90 °C. A fase orgânica superior contém asfalto, tolueno e óleo mineral e a fase aquosa inferior contém os analitos extraídos.



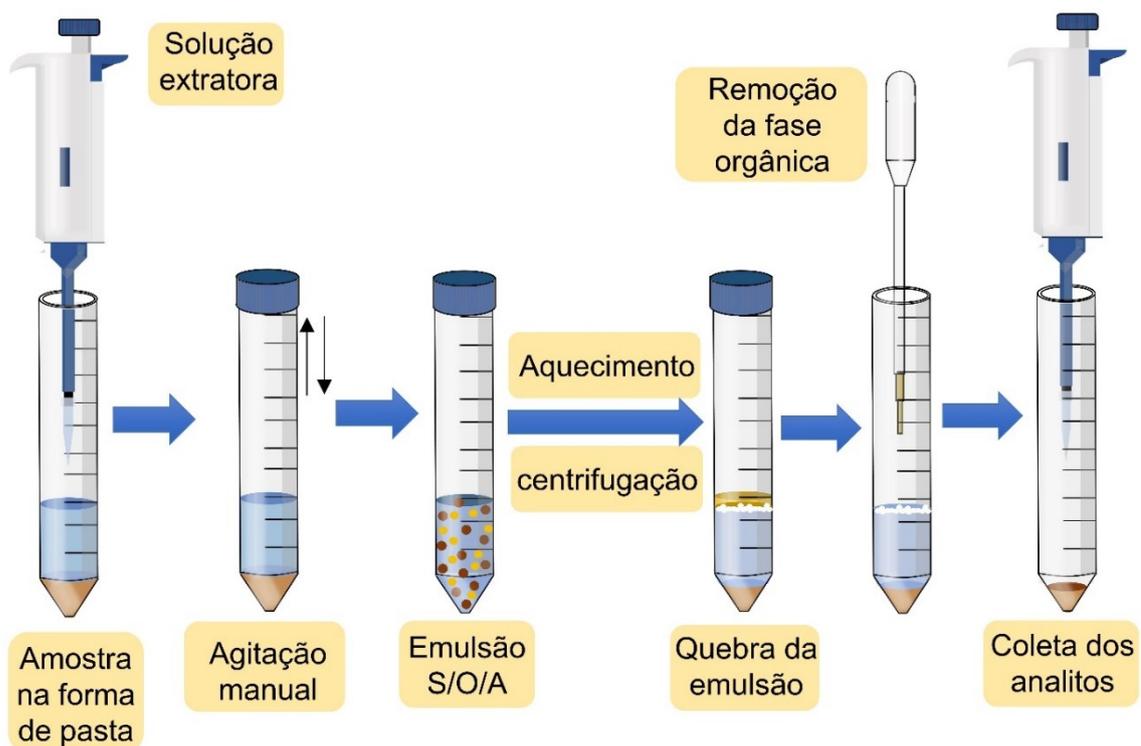
Fonte: Autora.

### 3.4.2 Oleaginosas

#### 3.4.2.1 Extração induzida por quebra de emulsão S/O/A (EIEB)

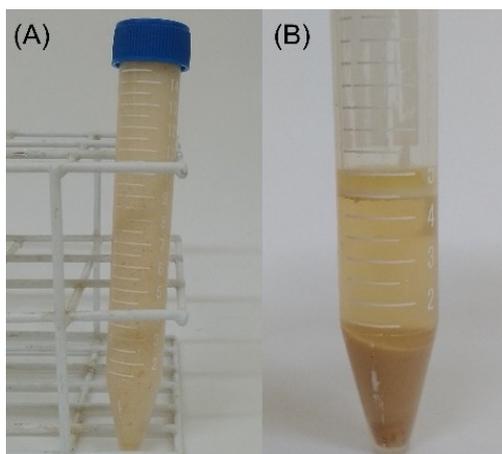
Aproximadamente 0,8 g da amostra foram pesados em um tubo plástico de 15 mL. Após, 4 mL da solução extratora aquosa contendo 15% (m/v) de Triton X-100 e 20% (v/v) de HNO<sub>3</sub> foram adicionados. O tubo foi agitado manualmente por 30 s para formar a emulsão sólido-óleo-água (S/O/A). Em seguida, o tubo foi colocado no banho termostático a 90 °C por 4 min, seguido de centrifugação a 5000 rpm por 10 min para a completa separação das fases. Após a quebra da emulsão, quatro fases foram obtidas: I) uma fase oleosa superior, II) uma camada de creme, III) uma fase aquosa contendo os analitos extraídos e IV) resíduo sólido na fase inferior. A camada orgânica (fases I e II) foi removida. A fase aquosa contendo os analitos extraídos foi coletada para posterior análise por HR-CS GF AAS. A Figura 17 ilustra as etapas do procedimento EIEB desenvolvido. O procedimento foi realizado em triplicata para as amostras e soluções em branco. O tempo total de preparo da amostra foi de aproximadamente 14 min. A Figura 18 mostra a emulsão A/O antes e depois da separação das fases.

Figura 17 – Extração induzida por quebra de emulsão S/O/A para a extração e determinação simultânea de Ba, Co, Fe e Ni em oleaginosas por HR-CS GF AAS.



Fonte: Autora.

Figura 18 – Emulsão S/O/A antes (A) e depois (B) da quebra por aquecimento e centrifugação.



Fonte: Autora.

#### 3.4.2.2 Digestão ácida assistida por micro-ondas (MW-AD)

A digestão total das amostras de oleaginosas foi adaptada de Naozuka e colaboradores (2011). Cerca de 0,25 g da amostra foram pesados diretamente nos frascos de Teflon. Em seguida, uma mistura oxidante diluída contendo 3 mL de  $\text{HNO}_3$ , 2 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  e 1 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi adicionada a cada recipiente. O programa de digestão foi realizado em quatro etapas: I) 5 min de rampa e permanência por 1 min a 140 °C; II) 4 min de rampa e permanência por 5 min a 180 °C; III) 4 min de rampa e permanência por 4 min a 220 °C e IV) 20 min para resfriamento. Após o resfriamento, as soluções digeridas foram transferidas quantitativamente para frascos volumétricos e aferidas a 10 mL com água ultrapura. A digestão das amostras e soluções em branco foi realizada em triplicata. O tempo total de preparação da amostra foi de 43 min.

### 3.5 VALIDAÇÃO DAS METODOLOGIAS ANALÍTICAS

A validação dos métodos propostos foi realizada de acordo com as diretrizes da *National Association of Testing Authorities* (NATA, 2012) e da *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC, 2012). Os parâmetros de mérito avaliados foram: linearidade e faixa de aplicação; precisão; exatidão; massa característica, limite de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ).

### 3.5.1 Curvas de calibração e linearidade

As curvas de calibração empregadas na quantificação dos analitos no extrato aquoso foram obtidas pelo método de calibração externa. Neste caso, as soluções padrões foram preparadas a partir de diluições adequadas da solução estoque, de modo que o branco e os cinco níveis de concentração, medidos em triplicata, ficassem igualmente espaçados sobre a faixa de concentração de interesse. A equação linear da relação da absorvância com a concentração dos analitos foi obtida pelo método dos mínimos quadrados. A linearidade do método foi avaliada a partir dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ). A ANOVA foi utilizada para verificar a significância da regressão através do Teste F (nível de confiança de 95%). Os testes estatísticos foram realizados com o auxílio do software OriginPro 8, versão 8,0724 (Copyright 1991-2007 OriginLab Corporation).

### 3.5.2 Massa característica

A massa característica ( $m_0$ ), que é a massa do analito que resulta em uma absorvância integrada de 0,0044 s, foi calculada como a razão entre 0,0044 e a inclinação das curvas analíticas, considerando um volume de amostra de 20  $\mu\text{L}$  (WELZ et al., 2005).

### 3.5.3 Limites de detecção e quantificação

Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) foram calculados de acordo com as equações (NATA, 2012):

$$\text{LOD} = 3\sigma/s \quad (1)$$

$$\text{LOQ} = 10\sigma/s \quad (2)$$

Onde:  $\sigma$  é o desvio padrão de 10 medidas do branco e  $s$  é o coeficiente angular da curva analítica (sensibilidade do método). As soluções em branco foram preparadas de acordo com os procedimentos de pré-tratamento da amostra. Para o cálculo do LOQ e do LOD em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , foram considerados a massa de amostra utilizada em cada um dos procedimentos e o volume final das soluções.

### 3.5.4 Precisão

A precisão do método foi avaliada através da repetitividade. As medidas foram feitas em triplicata ( $n = 3$ ) para as amostras e as soluções padrões. O resultado foi expresso como o desvio padrão relativo (RSD) de cada conjunto de medidas. O valor de RSD foi calculado de acordo com a equação (AOAC, 2012):

$$\text{RSD (\%)} = \sigma / \bar{X} \times 100 \quad (3)$$

Onde:  $\sigma$  é o desvio padrão calculado a partir de três replicatas, e  $\bar{X}$  é a média dos valores de concentração.

### 3.5.5 Exatidão

A exatidão foi avaliada através da comparação estatística dos resultados obtidos pelos métodos propostos com aqueles obtidos após a digestão ácida das amostras. Adicionalmente, também foram realizados ensaios de adição e recuperação dos analitos. Para este propósito, os extratos aquosos obtidos pela EIEB foram enriquecidos com concentrações conhecidas dos elementos, em três níveis de fortificação. A recuperação foi expressa em porcentagem (AOAC, 2012).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados do presente trabalho estão divididos em três partes. O item 4.1 apresenta os resultados do desenvolvimento do método EIEB para a extração de Cr, Cu e Mn em asfalto e posterior determinação monoelementar destes elementos por HR-CS GF AAS. A metodologia proposta também foi comparada à digestão ácida assistida por microondas (MW-AD), extração ácida assistida por ultrassom (USE), emulsificação (E) e diluição direta (DD) com solvente orgânico. O item 4.2 apresenta os resultados do desenvolvimento do método EIEB para a extração de Co, Fe e Ni de asfalto e posterior determinação simultânea destes elementos por HR-CS GF AAS. O item 4.3 apresenta os resultados do desenvolvimento do método EIEB para a extração de Ba, Co, Fe e Ni de oleaginosas e posterior determinação simultânea destes elementos por HR-CS GF AAS. Em todos os casos, são discutidos a otimização das condições de extração, a otimização dos programas de temperatura, efeitos de matriz, utilização de soluções padrões aquosas para calibração, figuras de mérito, validação e aplicação das metodologias propostas.

### 4.1 EXTRAÇÃO INDUZIDA POR QUEBRA DE EMULSÃO PARA DETERMINAÇÃO MONOELEMENTAR DE Cr, Cu e Mn EM ASFALTO POR HR-CS GF AAS

#### 4.1.1 Avaliação das condições de extração

O desenvolvimento do método EIEB para a extração de Cr, Cu e Mn de asfalto foi realizado pela formação e quebra de emulsões O/A. A escolha do tipo de sistema emulsionado foi baseada em dois critérios: I) na concentração esperada dos analitos na amostra e II) na sensibilidade das linhas atômicas selecionadas para as medidas por HR-CS GF AAS. Os três analitos foram determinados de forma monoelementar. Deste modo, as linhas primárias de Cu, Cr e Mn puderam ser usadas. Como resultado, não houve a necessidade de pré-concentrar os analitos no extrato aquoso. Assim, o volume da solução extratora foi fixado em 5 mL e os seguintes parâmetros foram avaliados: I) proporção óleo mineral/tolueno (volume total 2 mL), II) massa de amostra, III) concentração de Triton X-100 e IV) concentração de HNO<sub>3</sub> na solução extratora.

Os valores de absorvância integrada para Cr, Cu e Mn foram usados como resposta para avaliar as condições de extração.

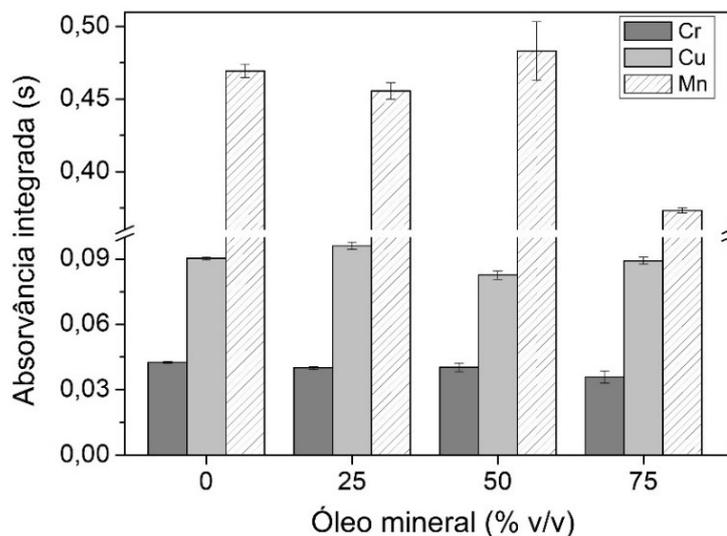
#### 4.1.1.1 Proporção óleo mineral/tolueno

A formação de uma emulsão conveniente é essencial para o sucesso do processo de extração. No entanto, a alta viscosidade de algumas amostras, como óleos lubrificantes e petróleo, dificulta a dispersão da fase aquosa através da fase orgânica. Assim, diluir a amostra com solvente orgânico pode ajudar na formação da emulsão (FERNANDES et al., 2019; TREVELIN et al., 2016). Outra estratégia para potencializar a formação e estabilização do sistema é a adição de óleo mineral à amostra antes da aplicação da EIEB. O óleo mineral pode ser usado sozinho para diluir a amostra ou em combinação com solventes para ajustar a viscosidade da fase orgânica, permitindo uma mistura conveniente com a solução extratora aquosa (DE SOUSA; CASSELLA; LEPRI, 2019).

Deste modo, considerando que o asfalto é um material altamente viscoso, o primeiro parâmetro avaliado foi a influência da proporção óleo mineral/tolueno na fase orgânica. Neste caso, as proporções volumétricas testadas foram 0, 25, 50 e 75% (v/v) de óleo mineral em relação ao tolueno (volume total = 2 mL). Para este propósito, cerca de 0,2 g da amostra de asfalto foi misturada com o solvente orgânico e sonicada a 40 °C por 5 min para homogeneizar a amostra. Em seguida, foi adicionado um volume adequado de óleo mineral e 5 mL de solução extratora contendo 15% (v/v) de HNO<sub>3</sub> e 10% (m/v) de Triton X-100. A emulsão foi quebrada após 20 min em um banho termostático aquecido a 90 °C. Os resultados são mostrados na Figura 19.

Quando o óleo mineral não foi adicionado, foi observada a formação de uma emulsão relativamente instável, cuja separação de fases iniciou no momento em que a agitação manual foi interrompida. Isso não foi considerado um problema para Cr e Mn, uma vez que não foram observadas diferenças significativas ( $p > 0,05$ ) nos resultados obtidos para estes elementos com 0, 25 e 50% (v/v) de óleo mineral. Estes resultados indicaram que a transferência de ambos os analitos para a fase aquosa ocorreu logo após a formação da emulsão. No entanto, com o aumento do óleo mineral para 75% (v/v), foi observado um decréscimo nos valores de absorvância integrada para Cr e Mn. Provavelmente, o baixo volume de tolueno usado foi insuficiente para solubilizar completamente a amostra, prejudicando a extração dos analitos.

Figura 19 – Influência da proporção de óleo mineral em relação ao tolueno (volume total = 2 mL) empregado para diluir as amostras de asfalto ( $m = 0,2$  g) antes da aplicação do procedimento EIEB,  $n = 3$ .  $\text{HNO}_3 = 15\%$  (v/v) e Triton X-100 = 10% (m/v). Absorvância integrada normalizada para 0,2 g de amostra.



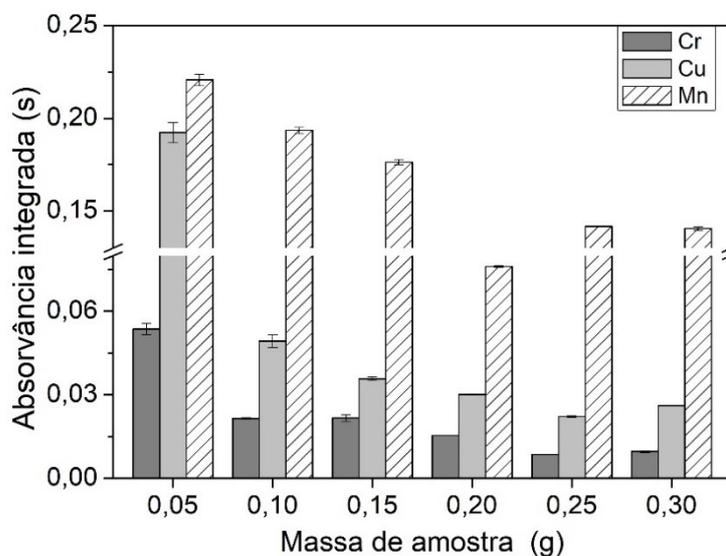
Fonte: Autora.

Para o Cu, o maior valor de absorvância integrada foi obtido com 25% (v/v) de óleo mineral, possivelmente devido à maior estabilidade do sistema emulsionado comparado a 0% (v/v) de óleo. Por outro lado, o aumento do óleo mineral para 50% (v/v) resultou em uma amostra mais viscosa, o que dificultou a transferência desse analito para a fase aquosa. Assim, para obter a maior eficiência de extração para os três analitos, foi escolhida uma proporção de 25% (v/v) de óleo mineral em relação ao tolueno.

#### 4.1.1.2 Massa de amostra

Após estabelecer a relação óleo mineral/tolueno, a massa de amostra foi avaliada na faixa de 0,05 a 0,3 g com intervalos de 0,05 g. Para comparar as medidas realizadas com diferentes massas de amostra, os valores de absorvância integrada foram normalizados para uma massa de amostra de 0,05 g, que foi a quantidade mínima de amostra avaliada. As demais condições experimentais foram mantidas constantes e o mesmo procedimento de extração foi realizado. A Figura 20 apresenta os resultados obtidos.

Figura 20 – Influência da massa de amostra empregada para a extração de Cr, Cu e Mn de asfalto pelo método EIEB,  $n = 3$ .  $\text{HNO}_3 = 15\%$  (v/v) e Triton X-100 = 10% (m/v). Absorvância integrada normalizada para 0,05 g de amostra.



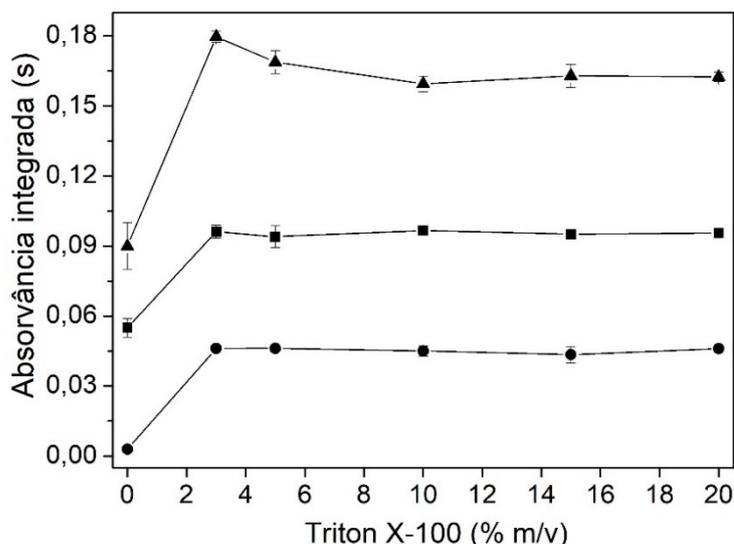
Fonte: Autora.

Em geral, foi observada uma diminuição dos valores de absorvância integrada para Cr, Cu e Mn com o aumento da massa de amostra empregada para a extração. Quando 0,3 g foram usados, parte da amostra continuou aderida às paredes do tubo de plástico, impedindo a transferência de parte dos analitos para a fase aquosa. Por outro lado, com a utilização de 0,05 g, a amostra foi mais facilmente solubilizada pelo solvente. Como resultado, houve uma maior interação entre as fases orgânica e aquosa, levando a uma maior resposta analítica para os três elementos nesta condição. Deste modo, uma massa de amostra de 0,05 g foi selecionada para os experimentos futuros.

#### 4.1.1.3 Concentração de Triton X-100 na solução extratora

A próxima etapa consistiu em avaliar a influência da concentração de Triton X-100 na solução extratora. Assim, a fase orgânica (amostra = 0,05 g, tolueno = 1,5 mL e óleo mineral = 0,5 mL) foi misturada com a solução extratora (5 mL) contendo 15% (v/v) de  $\text{HNO}_3$  e concentrações variáveis de Triton X-100 (0, 3, 5, 10, 15 e 20% m/v) para formar a emulsão. A Figura 21 apresenta os resultados obtidos.

Figura 21 – Influência da concentração de Triton X-100 na solução extratora aquosa empregada para a extração de Cr (■), Cu (●) e Mn (▲) do asfalto pelo método EIEB,  $n = 3$ .  $\text{HNO}_3 = 15\%$  (v/v). Absorvância integrada normalizada para 0,05 g de amostra.



Fonte: Autora.

Na ausência de um surfactante, o contato entre a solução extratora e a amostra oleosa é mínimo, o que pode dificultar a extração dos analitos para a fase aquosa (WUYKE; OROPEZA; FEO, 2017). De fato, os menores valores de absorvância integrada para os três analitos foram obtidos em 0% (m/v) de Triton X-100. Porém, com a adição de um surfactante na solução extratora, os monômeros se adsorvem na interface óleo/água, causando uma redução na tensão interfacial do sistema (MCCLEMENTS; JAFARI, 2018). Assim, o aumento da área de contato entre as fases favorece a transferência dos analitos para o extrato aquoso (PEREIRA et al., 2014). Para Cr e Cu, não foram observadas diferenças significativas ( $p > 0,05$ ) nos resultados obtidos com Triton X-100 na faixa de 3 a 20% (m/v). Para Mn, a maior resposta foi obtida com 3% (m/v) de Triton X-100. Estes resultados indicaram que esta concentração foi suficiente para formar uma emulsão adequada para a extração dos três analitos. Portanto, a concentração de surfactante foi fixada em 3% (m/v) para os experimentos futuros.

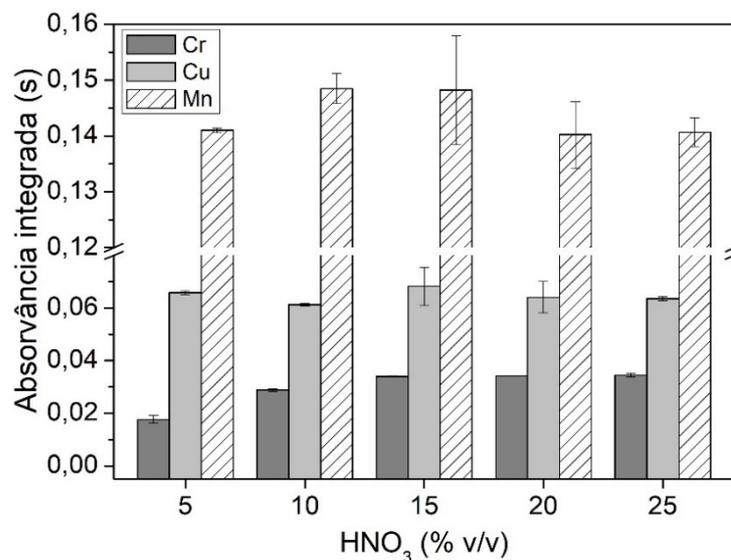
Até 15% (m/v) de Triton X-100, nenhuma mudança significativa foi observada no tempo necessário para quebrar a emulsão, provavelmente devido à concentração relativamente alta de  $\text{HNO}_3$  (15% v/v) na solução extratora. Por outro lado, a 20% (m/v) de Triton X-100, um maior tempo de aquecimento foi necessário para atingir uma quebra de emulsão adequada devido à alta estabilidade da emulsão.

#### 4.1.1.4 Concentração de HNO<sub>3</sub> na solução extratora

Por fim, a concentração de HNO<sub>3</sub> na solução extratora foi avaliada na faixa de 5 a 25% (v/v) com intervalos de 5%. Os resultados são mostrados na Figura 22.

Este parâmetro não teve influência na eficiência de extração de Cu e Mn do asfalto, uma vez que não foi observada variação significativa nos sinais de absorvância de ambos os metais em toda a faixa avaliada. O mesmo foi observado para a extração de Cu e Mn de biodiesel (PEREIRA et al., 2013). Por outro lado, os sinais de absorvância do Cr aumentaram até a concentração de 15% (v/v) de HNO<sub>3</sub> e permaneceram constantes após este ponto. Resultados semelhantes foram relatados para a extração de Cr de petróleo bruto e óleos lubrificantes usados (HE et al., 2015; WUYKE; OROPEZA; FEO, 2017). Esses resultados indicaram que o Cr poderia estar mais fortemente ligado à matriz orgânica do que o Cu e o Mn. Assim, a concentração de HNO<sub>3</sub> na solução extratora foi fixada em 15% (v/v).

Figura 22 – Influência da concentração de HNO<sub>3</sub> na solução extratora aquosa empregada para a extração de Cr, Cu e Mn do asfalto pelo método EIEB, n = 3. Triton X-100 = 3% (m/v). Absorvância integrada normalizada para 0,05 g de amostra.



Fonte: Autora.

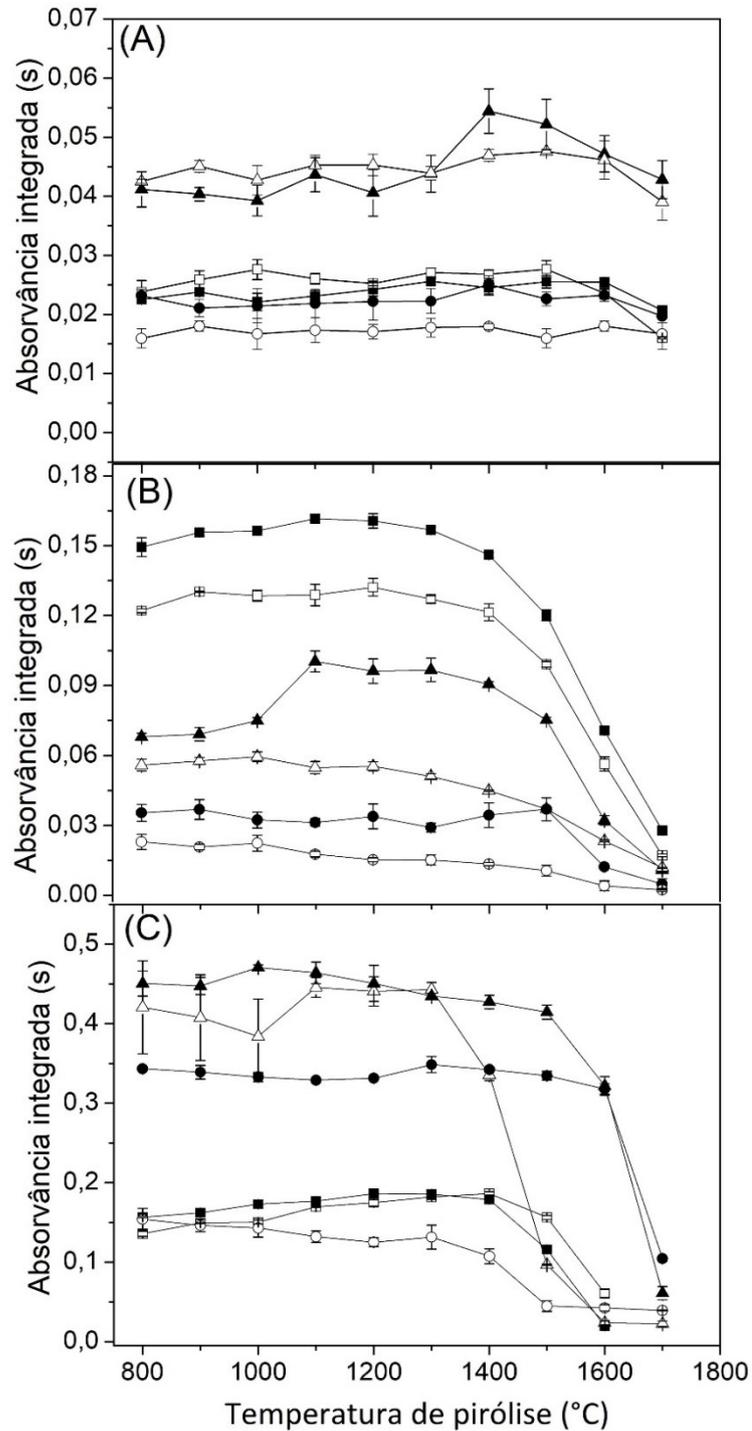
#### **4.1.2 Comparação da EIEB com os métodos MW-AD, USE, E e DD para determinação monoelementar de Cr, Cu e Mn por HR-CS GF AAS**

##### **4.1.2.1 Otimização do programa de temperatura**

As curvas de pirólise e atomização para Cr, Cu e Mn foram construídas usando o extrato aquoso obtido pelo método EIEB otimizado, amostra de asfalto emulsionada, asfalto diluído em tolueno e soluções padrões dos três analitos em meio aquoso e orgânico (diluição direta e emulsificação). Em todos os casos, as temperaturas de atomização para Cr, Cu e Mn foram fixadas em 2500, 2200 e 2000 °C, respectivamente, e a temperatura de pirólise para os três analitos foi avaliada na faixa de 800 a 1700 °C, conforme mostra a Figura 23. Devido à estabilidade térmica dos três analitos, o uso de modificador químico não foi avaliado.

Em geral, os perfis das curvas de pirólise para os três analitos em meio aquoso (soluções padrões e extrato aquoso obtido pelo procedimento EIEB) foram muito semelhantes. O mesmo também foi observado para Cr e Mn em tolueno. Entretanto, os perfis das curvas de pirólise para Cr, Cu e Mn no asfalto emulsificado e Cu no asfalto diluído diferiram daqueles obtidos para os padrões organometálicos preparados da mesma forma que a amostra. Assim, a temperatura de pirólise para Cu, Cr e Mn foi escolhida com base no comportamento dos elementos nas amostras e padrões em meio aquoso e orgânico, visando garantir a eliminação completa da matriz sem a perda dos analitos. Deste modo, a temperatura de pirólise para Cr e Mn em meio aquoso foi fixada em 1200 °C, e para Cu em 1100 °C. Para a amostra e os padrões emulsificados, a temperatura de pirólise foi definida em 1400, 1100 e 1200 °C para Cr, Cu e Mn, respectivamente. A mesma temperatura de pirólise foi utilizada para a amostra e os padrões diluídos em tolueno, exceto para Cu, para o qual a melhor temperatura de pirólise foi de 1000 °C.

Figura 23 – Curvas de pirólise para Cr (A), Cu (B) e Mn (C) para os procedimentos EIEB (■), E (▲) e DD (●) (símbolos preenchidos) e padrões (símbolos abertos) contendo  $4 \mu\text{g L}^{-1}$  de Cr,  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  de Cu e  $4 \mu\text{g L}^{-1}$  de Mn em meio aquoso e  $2 \mu\text{g L}^{-1}$  de Cr,  $2 \mu\text{g L}^{-1}$  de Cu e  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de Mn em meio orgânico,  $n = 3$ .



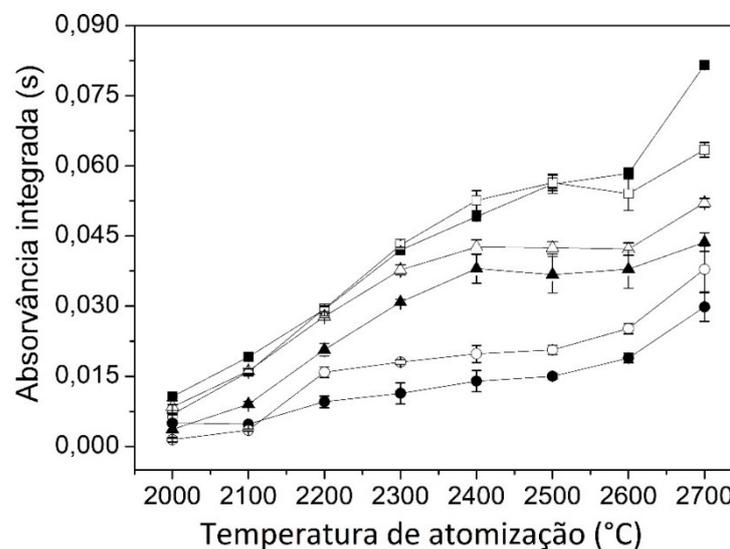
Fonte: Autora.

É importante mencionar que para a determinação dos três analitos em meio orgânico, foi necessário adicionar uma etapa extra de secagem para evitar o

espalhamento da amostra. Uma etapa extra de pirólise a 300 °C também foi adicionada para diminuir a quantidade de matriz orgânica antes da etapa final de pirólise. Essa estratégia foi necessária para estender a vida útil do forno de grafite e melhorar a precisão dos resultados obtidos. Da mesma forma, Luz, Nascimento e Oliveira (2013) relataram a ocorrência de micro explosões no forno de grafite na presença de emulsões de petróleo bruto, quando o programa de aquecimento foi aplicado utilizando apenas uma etapa de pirólise a 1300 °C. Este comportamento foi atribuído à grande quantidade de matriz orgânica (aproximadamente 360 µg) presente no tubo em combinação com HNO<sub>3</sub> e a alta taxa de aquecimento. Neste caso, a etapa de pirólise extra a 200 °C foi considerada obrigatória pelos autores (LUZ; NASCIMENTO; OLIVEIRA, 2013). No presente estudo, o volume de amostra utilizado (20 µL) para a emulsão e a amostra diluída resultaram em 600 µg da matriz asfáltica no forno de grafite. Portanto, dois estágios de pirólise também são recomendados no presente estudo.

Após estabelecer as condições de pirólise, as temperaturas de atomização para Cr, Cu e Mn foram avaliadas na faixa de 2000 a 2700 °C. A Figura 24 mostra a curva de atomização obtida para Cr.

Figura 24 – Curvas de atomização para Cr após os procedimentos EIEB (■), E (▲) e DD (●) (símbolos preenchidos) e padrões (símbolos abertos) contendo 4 µg L<sup>-1</sup> de Cr em meio aquoso e 2 µg L<sup>-1</sup> de Cr em meio orgânico, n = 3.

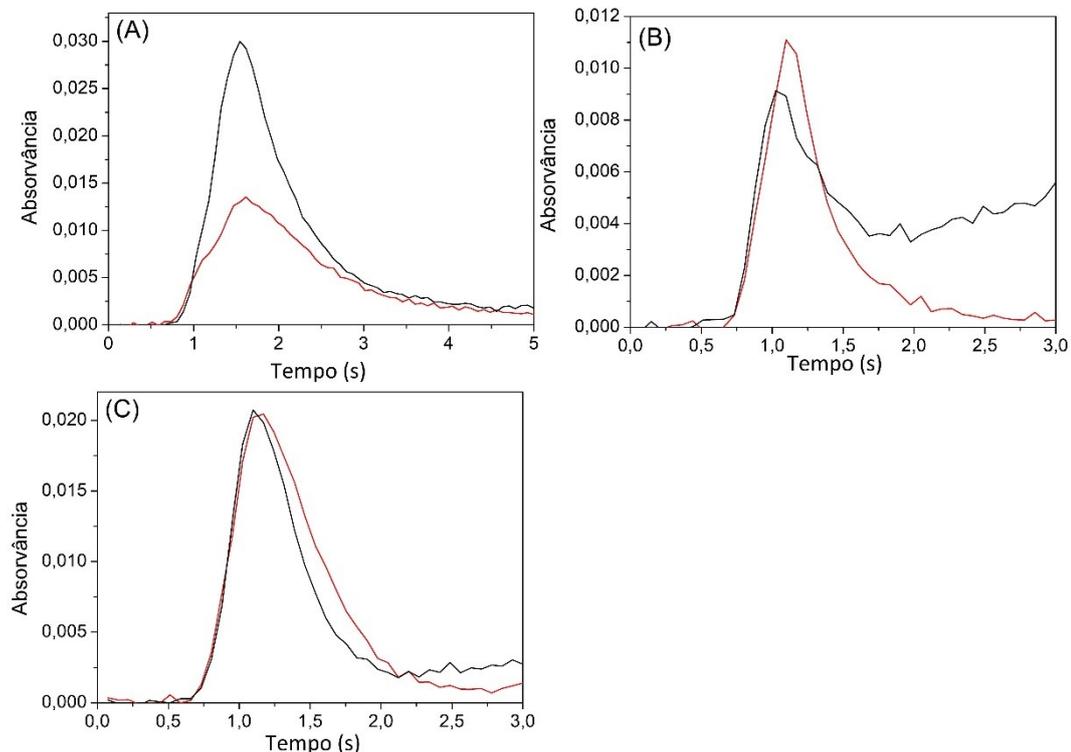


Fonte: Autora.

Os perfis das curvas de atomização para Cr em meio aquoso e orgânico foram muito semelhantes. Em todos os casos, o maior valor de absorvância para este elemento foi obtido em 2700 °C. Entretanto, os valores de absorvância para a amostra emulsionada foram superiores aos obtidos para a amostra diluída em tolueno, embora ambas tivessem a mesma concentração de Cr. Além disso, foi observada uma maior sensibilidade para Cr no extrato aquoso comparado ao meio orgânico. Esses resultados indicam uma influência da matriz na atomização deste elemento.

Em 2700 °C, o sinal transiente para Cr em meio aquoso apresentou um perfil simétrico, como mostra a Figura 25. Deste modo, a temperatura de 2700 °C foi selecionada para a atomização de Cr em solução padrão aquosa e no extrato aquoso obtido pelo método EIEB. No entanto, em 2700 °C, um sinal transiente assimétrico foi observado para Cr na amostra em emulsão e diluída em tolueno (Figura 25).

Figura 25 – Sobreposição dos sinais transientes obtidos para Cr após a aplicação dos métodos EIEB (A), E (B) e DD (C).  $T_a = 2600\text{ °C}$  (—) e  $2700\text{ °C}$  (—).

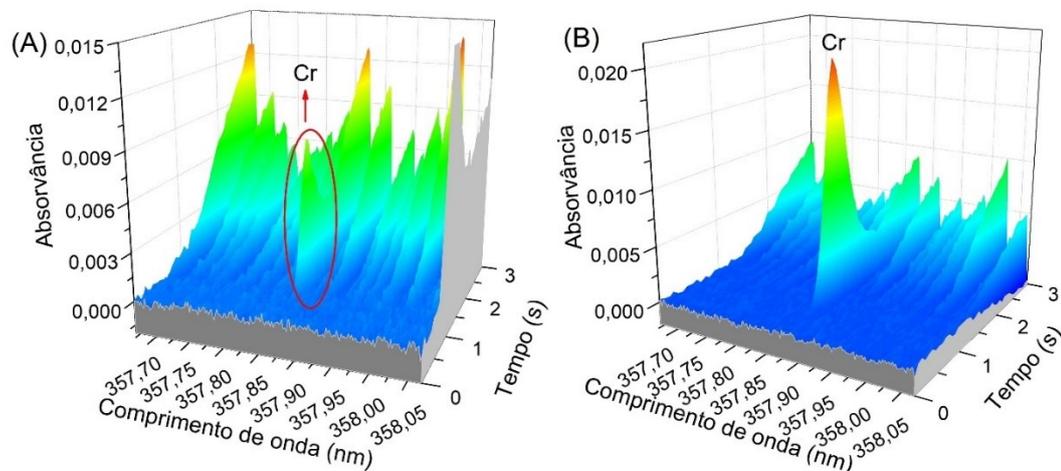


Fonte: Autora.

Na HR-CS AAS, a utilização do detector CCD acrescenta o comprimento de onda como terceira dimensão. Deste modo, é possível visualizar o ambiente espectral ao redor da linha analítica, o que possibilita identificar interferências espectrais não

contínuas. Estas interferências são causadas pela absorção da radiação por contaminantes ou absorção de fundo por moléculas diatômicas de estrutura rotacional fina (BORGES et al., 2005). A presença da matriz da amostra no atomizador após a aplicação dos procedimentos DD e E pode resultar em interferências. De fato, a avaliação do espectro resolvido no tempo (Figura 26) mostrou que o aumento da absorvância em 2700 °C para Cr em meio orgânico foi devido ao aparecimento de um fundo estruturado. Assim, ao contrário do que foi observado para Cr em meio aquoso, a temperatura de atomização de 2700 °C não resultou em um ganho de sensibilidade para este elemento na amostra emulsão e diluída em tolueno.

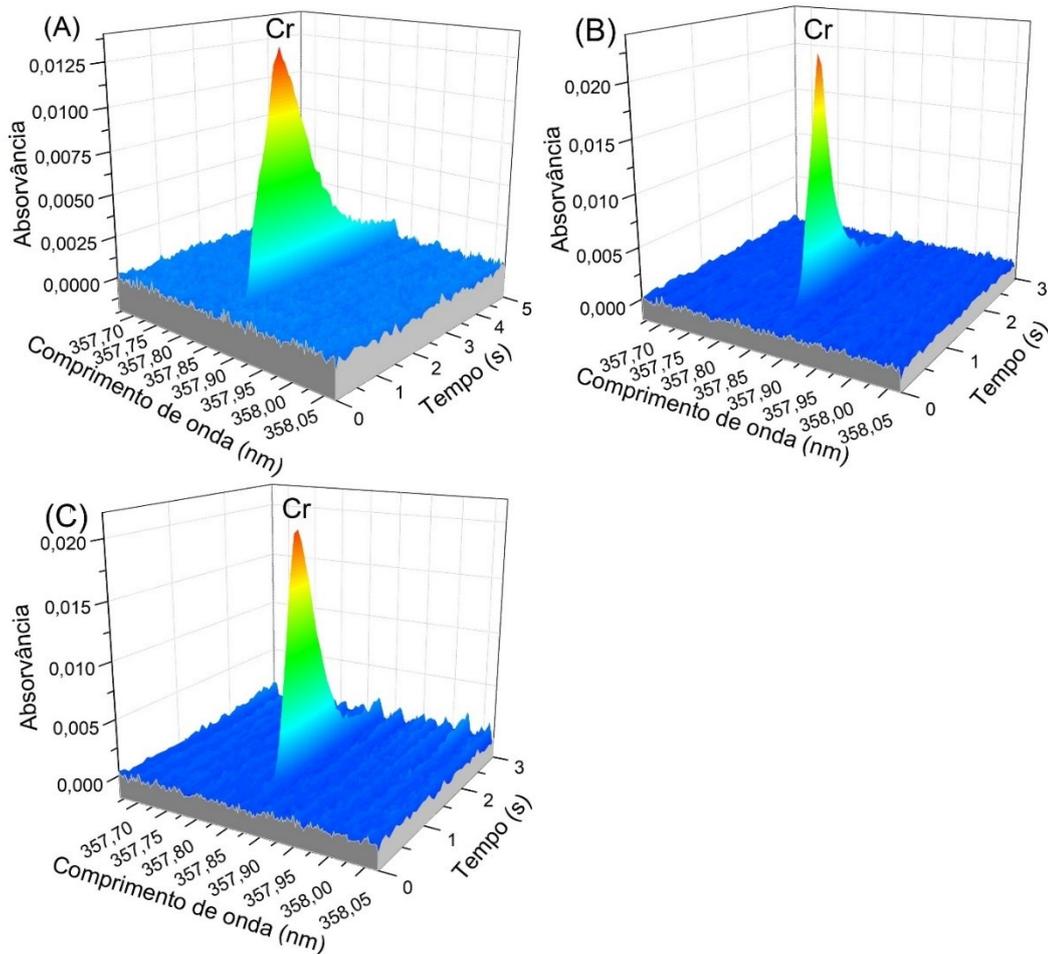
Figura 26 – Espectro resolvido no tempo na vizinhança da linha analítica de Cr (357,868 nm) para a amostra diluída em tolueno (A) e em emulsão (B).  $T_a = 2700\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



Fonte: Autora.

Uma maneira de corrigir a sobreposição espectral é através da subtração de um espectro de referência do espectro da amostra usando um algoritmo de mínimos quadrados para correção de fundo (LEPRI et al., 2010). Contudo, esta estratégia não foi avaliada no presente trabalho, uma vez que este problema pôde ser facilmente resolvido com a utilização de uma temperatura de atomização de 2600 °C. Nesta temperatura, foi obtido um sinal transiente simétrico para Cr em meio orgânico (Figura 25) e a determinação deste analito foi livre de interferências espectrais (Figura 27). É importante mencionar que não foram observadas interferências espectrais para a determinação de Cr em meio aquoso, independente da temperatura de atomização avaliada. A Figura 27 mostra o espectro tridimensional para este analito nas condições otimizadas do programa de temperatura.

Figura 27 – Espectro resolvido no tempo na vizinhança da linha analítica de Cr (357,868 nm) após a aplicação dos procedimentos EIEB (A), DD (B) e E (C).  $T_a = 2700\text{ }^\circ\text{C}$  (EIEB) e  $2600\text{ }^\circ\text{C}$  (DD e E).

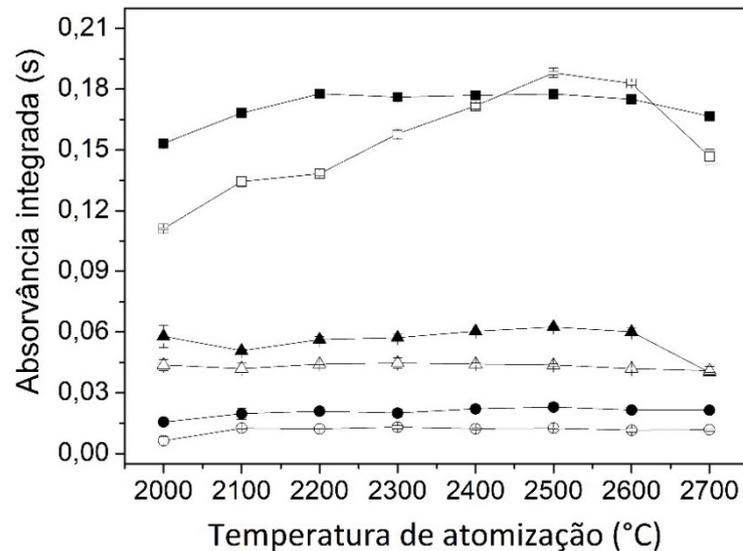


Fonte: Autora

A Figura 28 mostra as curvas de atomização obtidas para Cu em meio aquoso e orgânico. De forma similar ao observado para Cr, os valores de absorvância para Cu na amostra diluída foram inferiores aos obtidos para a amostra emulsionada, enquanto o extrato aquoso apresentou maior sensibilidade. Esses resultados indicam que a matriz orgânica da amostra pode influenciar na atomização do analito. Os perfis das curvas de atomização para Cu em meio orgânico (amostra e padrão) e em extrato aquoso obtido pelo procedimento EIEB foram muito semelhantes. Neste caso, os valores de absorvância permaneceram aproximadamente constantes até  $2600\text{ }^\circ\text{C}$ . Por outro lado, o maior sinal de absorvância para a solução padrão aquosa de Cu foi obtido em  $2500\text{ }^\circ\text{C}$ . Em ambas as temperaturas, foram obtidos sinais transientes simétricos para Cu, conforme mostra a Figura 29. Além disso, não foram observadas

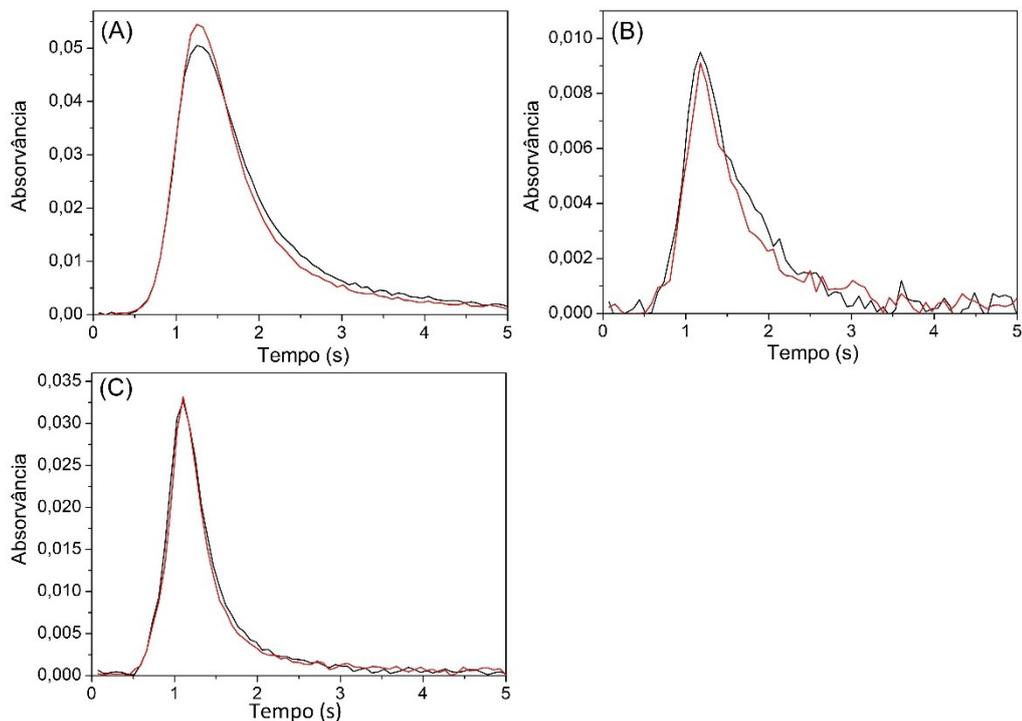
interferências espectrais para a determinação deste elemento (Figura 30). Portanto, a temperatura de 2500 °C foi selecionada para atomização de Cu em todos os casos.

Figura 28 – Curvas de atomização para Cu após os procedimentos EIEB (■), E (▲) e DD (●) (símbolos preenchidos) e padrões (símbolos abertos) contendo 5  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Cu em meio aquoso e 2  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Cu em meio orgânico,  $n = 3$ .



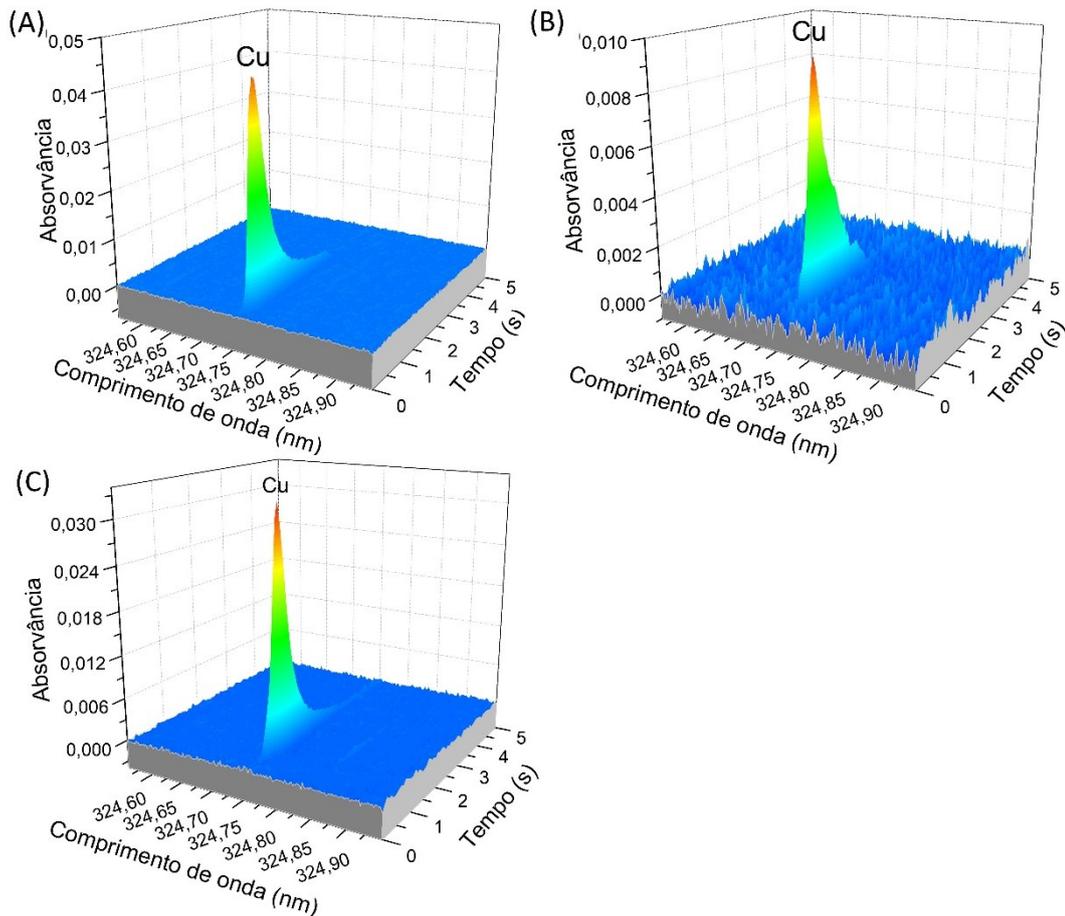
Fonte: Autora.

Figura 29 – Sobreposição dos sinais transientes obtidos para Cu após a aplicação dos métodos EIEB (A), E (B) e DD (C).  $T_a = 2500\text{ °C}$  (—) e  $2600\text{ °C}$  (—).



Fonte: Autora.

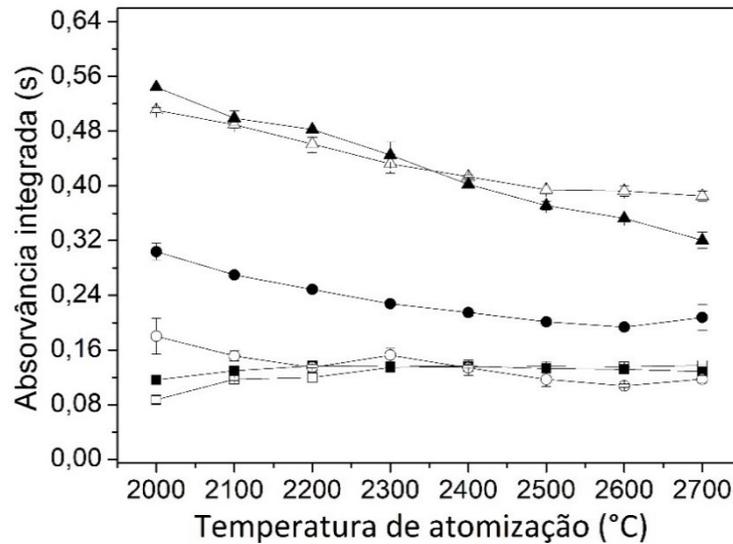
Figura 30 – Espectro resolvido no tempo na vizinhança da linha analítica de Cu (324,754 nm) após a aplicação dos procedimentos EIEB (A), DD (B) e E (C).  $T_a = 2500\text{ }^\circ\text{C}$ .



Fonte: Autora.

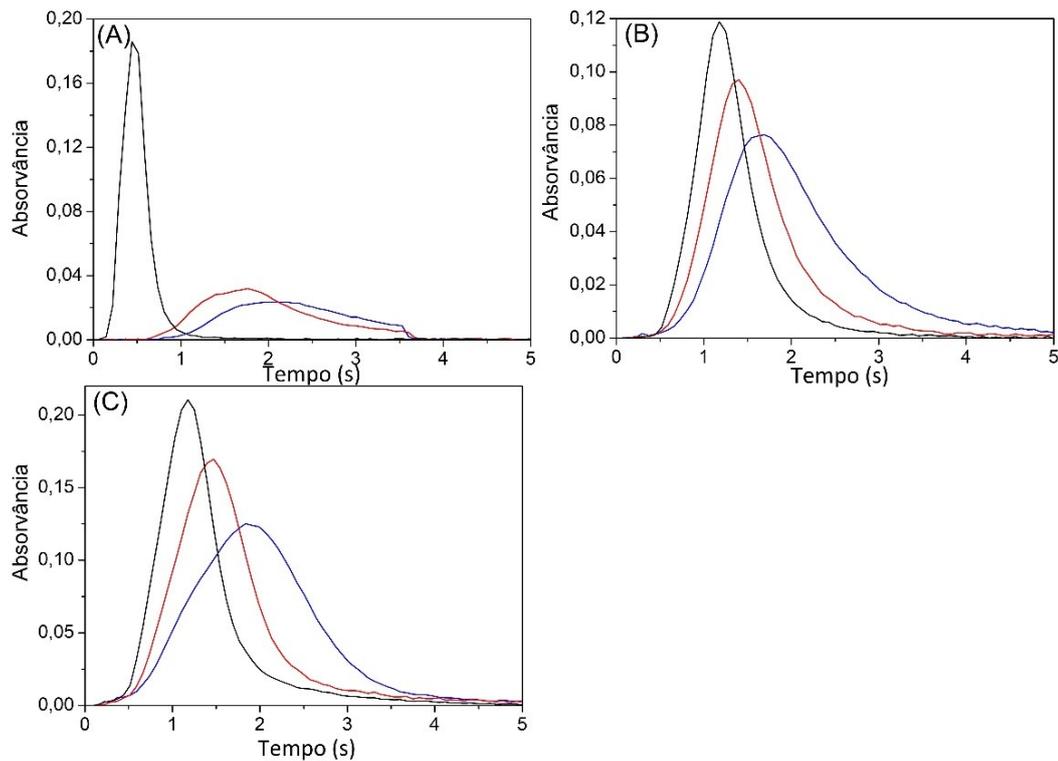
A Figura 31 mostra as curvas de atomização obtidas para Mn em meio aquoso e orgânico. Nesse caso, os valores de absorvância para Mn na amostra emulsionada foram superiores aos obtidos para a amostra diluída em tolueno e para o extrato aquoso. Em meio aquoso, não foram observadas diferenças entre os sinais de absorvância obtidos para Mn na faixa de 2200 a 2700  $^\circ\text{C}$ . Assim, a temperatura de 2200  $^\circ\text{C}$  foi escolhida para a atomização deste elemento no extrato aquoso e na solução padrão aquosa. Apesar da diminuição dos sinais de absorvância com o aumento da temperatura, a temperatura de 2200  $^\circ\text{C}$  foi escolhida para a atomização do Mn também em meio orgânico, devido à melhor forma do sinal transiente em 2200  $^\circ\text{C}$ , em comparação com temperaturas mais baixas, conforme mostra a Figura 32. Nas condições otimizadas, não foram observadas interferências espectrais na faixa espectral monitorada (Figura 33).

Figura 31 – Curvas de atomização para Mn após os procedimentos EIEB (■), E (▲) e DD (●) (símbolos preenchidos) e padrões (símbolos abertos) contendo  $4 \mu\text{g L}^{-1}$  de Mn em meio aquoso e  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de Mn em meio orgânico,  $n = 3$ .



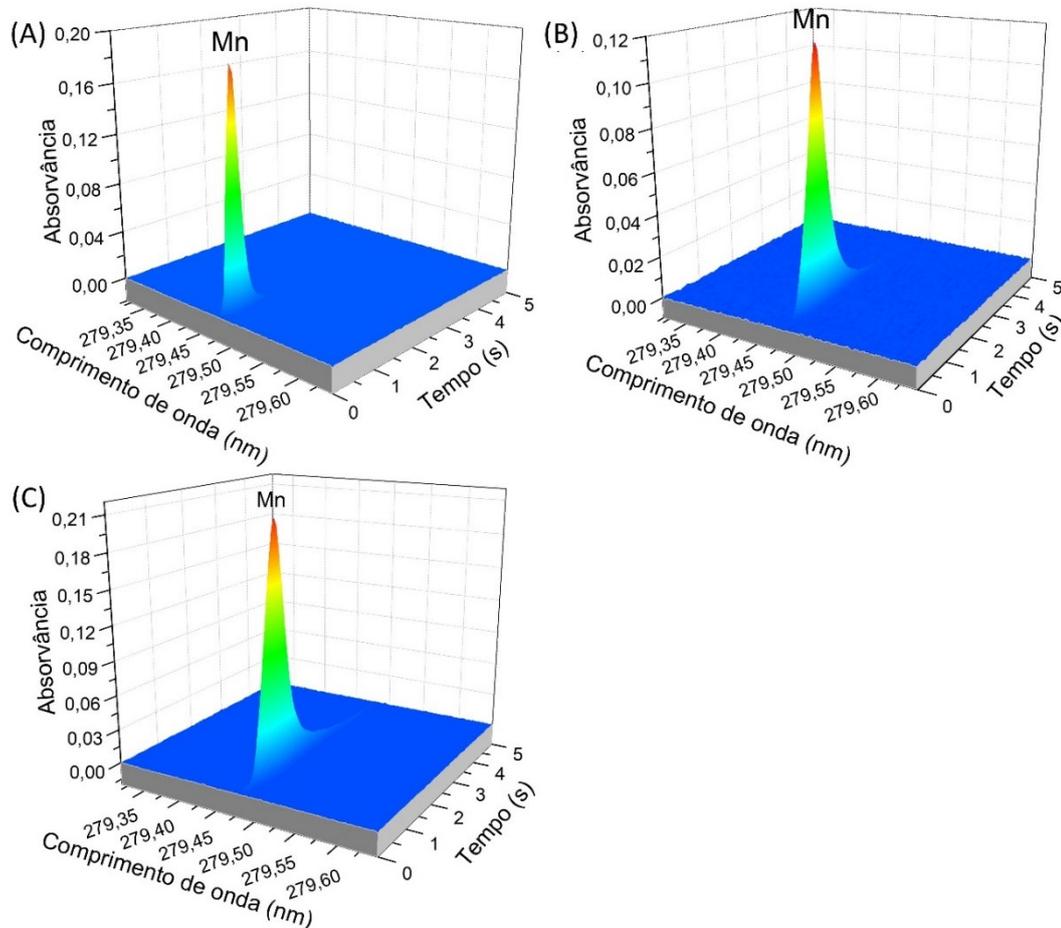
Fonte: Autora.

Figura 32 – Sobreposição dos sinais transientes obtidos para Mn após a aplicação dos métodos EIEB (A), E (B) e DD (C).  $T_a = 2000 \text{ }^\circ\text{C}$  (—),  $2100 \text{ }^\circ\text{C}$  (—) e  $2200 \text{ }^\circ\text{C}$  (—).



Fonte: Autora.

Figura 33 – Espectro resolvido no tempo na vizinhança da linha analítica de Mn (279,481 nm) após a aplicação dos procedimentos EIEB (A), E (B) e DD (C).



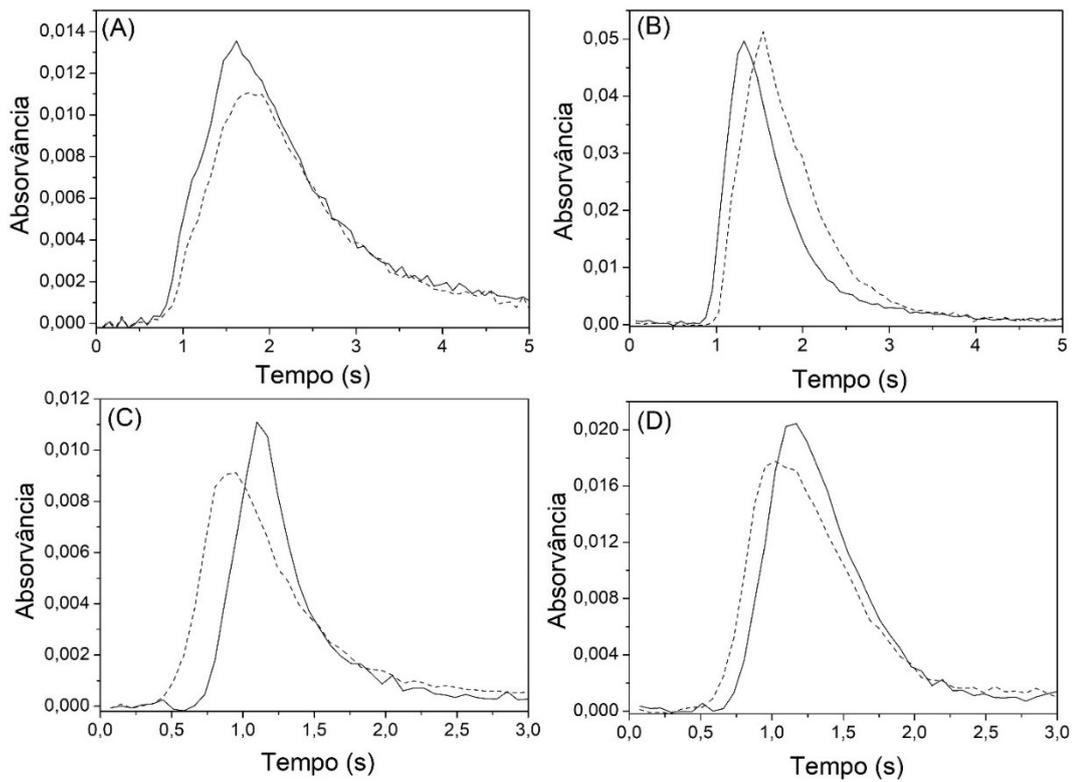
Fonte: Autora.

O mesmo programa de temperatura otimizado para Cr, Cu e Mn em meio aquoso foi utilizado para medir os analitos nas soluções obtidas pelos procedimentos MW-AD e USE, uma vez que não era esperado efeito de matriz para os três elementos.

Após a otimização do programa de temperatura, os sinais de Cr (Figura 34), Cu (Figura 35) e Mn (Figura 36) obtidos pelos diferentes procedimentos de preparo de amostra foram sobrepostos aos obtidos para os padrões com concentrações adequadas, para comparar suas formas e perfis temporais. Os sinais transientes dos três analitos para o extrato aquoso do procedimento EIEB e para as soluções padrões foram muito semelhantes, indicando que o programa de temperatura otimizado foi adequado para a medida dos elementos. Da mesma forma, os sinais para Cr, Cu e Mn na solução digerida (MW-AD), bem como Mn no extrato obtido pelo procedimento USE, foram muito semelhantes aos obtidos para as soluções padrões aquosas. Além

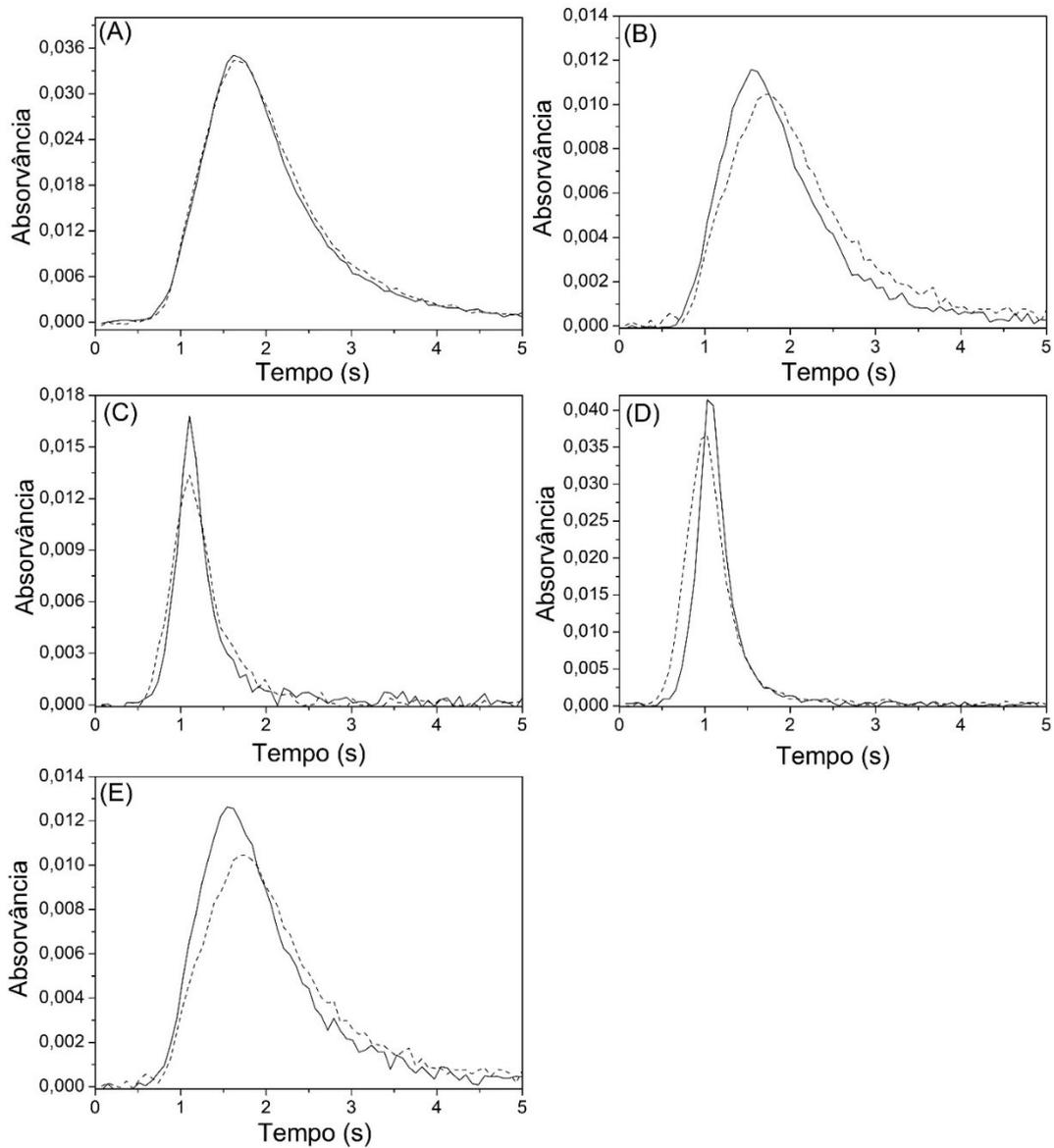
disso, os sinais para a amostra emulsionada e diluída foram semelhantes aos dos padrões orgânicos. A comparação dos sinais analíticos de Cr e Cu na solução resultante da USE não foi possível, uma vez que os analitos não foram extraídos por este método.

Figura 34 – Sobreposição dos sinais transientes obtidos para Cr no padrão (linha segmentada) e após a aplicação dos métodos EIEB (A), MW-AD (B), DD (C) e E (D) (linha contínua).



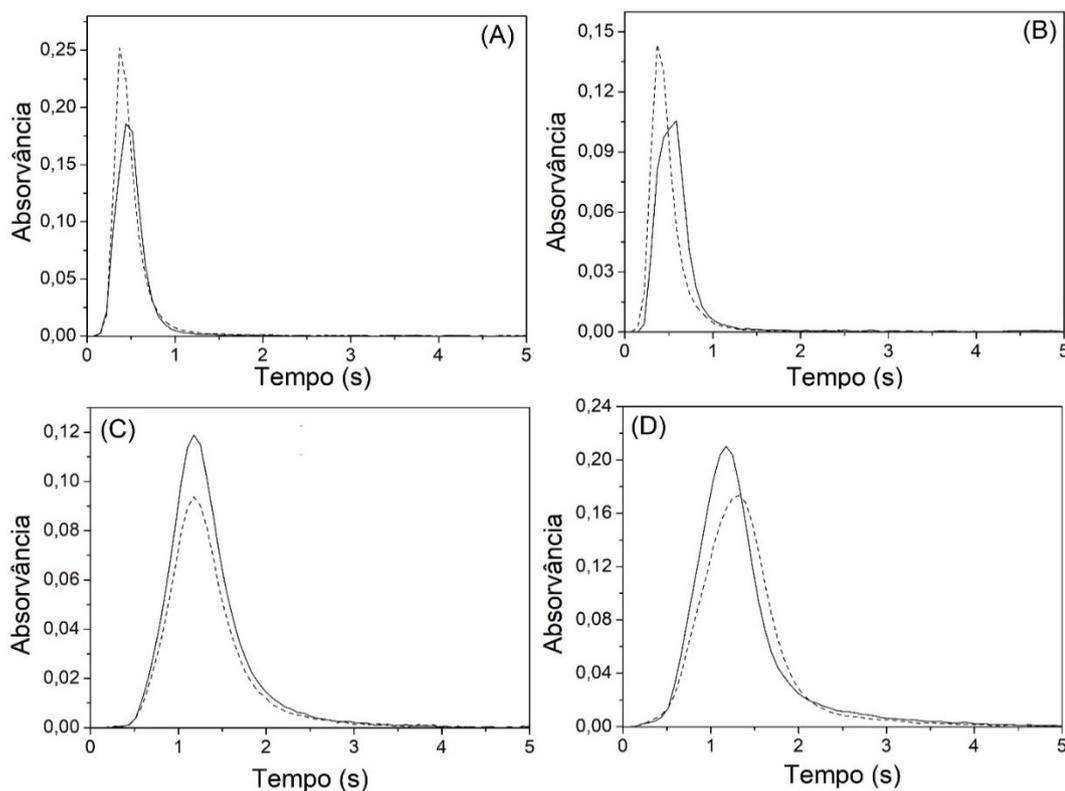
Fonte: Autora.

Figura 35 – Sobreposição dos sinais transientes obtidos para Cu no padrão (linha segmentada) e após a aplicação dos métodos EIEB (A), MW-AD (B), DD (C), E (D) e USE (E) (linha contínua).



Fonte: Autora.

Figura 36 – Sobreposição dos sinais transientes obtidos para Mn no padrão (linha segmentada) e após a aplicação dos métodos EIEB (A), MW-AD (B), DD (C) e E (D) (linha contínua).



Fonte: Autora.

#### 4.1.2.2 Calibração e efeitos de matriz

As curvas de calibração para Cr, Cu e Mn na faixa de concentração de 2 a 10  $\mu\text{g L}^{-1}$  de cada analito foram obtidas por quatro maneiras diferentes: I) calibração externa com soluções padrões aquosas, II) padrões organometálicos em emulsão, III) padrões organometálicos diluídos em tolueno e IV) pelo método de adição do analito. Este último foi realizado pela adição de concentrações conhecidas dos três analitos em meio aquoso ao extrato obtido após a aplicação do procedimento EIEB para a amostra CAP-01. Em todos os casos, o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi  $\geq 0,99$ . Para avaliar os efeitos de matriz, as inclinações dos três procedimentos de calibração (EIEB, DD e E) foram comparadas estatisticamente (teste t) com aquelas obtidas pela calibração externa. Os resultados são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 – Comparação entre as inclinações das curvas obtidas para Cr, Cu e Mn em asfalto após a aplicação de diferentes métodos de preparo de amostra, n = 3. Valores de  $t_{\text{calculado}}$  entre parênteses.

	Cr (s L $\mu\text{g}^{-1}$ )	Cu (s L $\mu\text{g}^{-1}$ )	Mn (s L $\mu\text{g}^{-1}$ )
Externa	0,0228 $\pm$ 0,0003	0,0264 $\pm$ 0,0005	0,0343 $\pm$ 0,0013
Adição do analito (EIEB)	0,0239 $\pm$ 0,0013 (1,43)	0,0247 $\pm$ 0,0013 (3,06)	0,0327 $\pm$ 0,0002 (2,22)
Diluição	0,0093 $\pm$ 0,0001 (63,3)	0,0029 $\pm$ 0,0003 (160,9)	0,0106 $\pm$ 0,0002 (26,2)
Emulsificação	0,0161 $\pm$ 0,0008 (23,1)	0,0114 $\pm$ 0,0006 (89,7)	0,0395 $\pm$ 0,0007 (12,6)

$t_{\text{crítico}} (0,05, 2) = (4,30)$ .

Fonte: Autora.

O teste estatístico, a um nível de confiança de 95%, não indicou diferenças significativas ( $t_{\text{calculado}} < t_{\text{crítico}}$ ;  $p > 0,05$ ) entre as inclinações das curvas de calibração para Cr, Cu e Mn em soluções padrões aquosas e aquelas obtidas pelo método de adição do analito. Isso indica que a composição final do extrato aquoso obtido pelo procedimento EIEB não influenciou na análise. De fato, o método EIEB tem sido reconhecido por permitir a transferência dos analitos de amostras orgânicas complexas, incluindo petróleo bruto e seus derivados, para uma matriz mais simples, que permite a calibração com padrão aquoso (MDLULI; NOMNGONGO; MKETO, 2020). Portanto, como não foi observado efeitos de matriz no presente estudo, utilizou-se o modo de calibração externa para as medidas de Cr, Cu e Mn nos extratos aquosos. Da mesma forma, a determinação dos três analitos nas soluções obtidas pelos procedimentos MW-AD e USE também foi realizada utilizando a calibração externa. Por outro lado, a forma química dos analitos na amostra diluída em solvente orgânico pode ser diferente daquela em soluções aquosas, o que pode resultar em interferência da matriz, bem como diferenças de sensibilidade (BURGUERA et al., 2003). Desta forma, a calibração para a análise direta de petróleo diluído tem sido usualmente realizada com padrões organometálicos em solvente orgânico (LI et al., 2020; POIRIER et al., 2016; VALE et al., 2004). Essa abordagem também precisou ser adotada no presente estudo para asfalto em tolueno, uma vez que as inclinações das curvas de calibração para Cr, Cu e Mn em meio orgânico diferiram

significativamente ( $t_{\text{calculado}} > t_{\text{crítico}}$ ;  $p < 0,05$ ) das inclinações obtidas com padrão aquoso.

Em geral, as curvas de calibração para determinação de metais em amostras de petróleo bruto por emulsificação têm sido construídas com padrões orgânicos ou inorgânicos dos analitos em emulsão (DAMIN et al., 2005; LEPRI et al., 2006; LUZ; OLIVEIRA, 2011; PESSOA et al., 2012a, 2012b); embora em alguns casos, a calibração contra soluções padrões aquosas tenha sido usada (DAMIN et al., 2009; PESSOA et al., 2012b). No presente estudo, as inclinações das curvas de calibração em meio aquoso e em emulsão foram significativamente diferentes ( $t_{\text{calculado}} > t_{\text{crítico}}$ ;  $p < 0,05$ ) para os três analitos, o que significa que a composição final da emulsão influenciou na análise. Assim, adotou-se o uso de padrões organometálicos preparados da mesma forma que a amostra.

#### 4.1.2.3 Características analíticas

As figuras de mérito obtidas com HR-CS GF AAS usando diferentes procedimentos de preparo de amostras estão resumidas na Tabela 7. A massa característica ( $m_0$ ) é definida como a massa do analito que fornece uma absorvância integrada de 0,0044 s. Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) foram calculados como três e dez vezes, respectivamente, o desvio padrão de dez medidas dos brancos analíticos dividido pela inclinação das curvas de calibração. Todas as soluções em branco foram preparadas de acordo com os procedimentos de pré-tratamento da amostra, mas sem adição de asfalto. Para o cálculo dos LODs em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , foram considerados a massa de amostra utilizada em cada um dos procedimentos (EIEB = 0,05 g, MW-AD e USE = 0,1 g, DD e E = 0,3 g) e o volume final das soluções (EIEB = 5 mL, MW-AD = 15 mL, USE, DD e E = 10 mL).

Tabela 7 – Características analíticas da determinação monoelementar de Cr, Cu e Mn em asfalto por HR-CS GF AAS após a aplicação dos procedimentos de digestão ácida assistida por microondas (MW-AD), extração induzida por quebra de emulsão (EIEB), extração ácida assistida por ultrassom (USE), diluição direta (DD) e emulsificação (E).

	<b>MW-AD</b>	<b>EIEB</b>	<b>USE</b>	<b>DD</b>	<b>E</b>
<i>Cr</i>					
LOD ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	0,04	0,02	0,01	3,27 <sup>a</sup>	0,01
LOD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	0,26	0,22	0,15	0,10	0,30
LOQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	0,86	0,73	0,48	0,29	1,00
$m_0$ (pg)	3,86	3,86	3,86	9,44	5,47
<i>Cu</i>					
LOD ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	0,01	0,01	9,29 <sup>a</sup>	0,02	0,02
LOD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	0,11	0,12	0,09	0,55	0,60
LOQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	0,32	0,37	0,28	1,66	1,80
$m_0$ (pg)	3,34	3,34	3,34	30,34	7,73
<i>Mn</i>					
LOD ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	0,01	7,11 <sup>a</sup>	0,02	7,10 <sup>a</sup>	3,6 <sup>a</sup>
LOD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	0,070	0,071	0,244	0,213	0,109
LOQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	0,235	0,237	0,812	0,639	0,326
$m_0$ (pg)	2,57	2,57	2,57	8,30	2,23

<sup>a</sup> LOD in  $\text{ng g}^{-1}$ .  
Fonte: Autora.

Os valores de LOD e LOQ foram influenciados pelos diferentes métodos de preparo da amostra, provavelmente devido à diferença nos valores de absorvância obtidos para as respectivas soluções em branco. Em geral, a detectabilidade do Cr foi melhor pelo método DD, enquanto o procedimento de emulsificação resultou no pior LOQ para este elemento. Para o Cu, o melhor LOQ foi obtido pelo procedimento USE, embora resultados bastante comparáveis tenham sido alcançados pelos procedimentos MW-AD e EIEB. Além disso, o procedimento E resultou no pior LOQ para Cu. Para Mn, o melhor e o pior LOQ foram obtidos pelos procedimentos MW-AD e USE, respectivamente. Em geral, todos os métodos apresentaram valores de LOQ abaixo da faixa de concentração de interesse. Além disso, em todos os casos, o

método EIEB proposto apresentou valores de LOQ e LOD muito semelhantes aos obtidos pelo método de referência MW-AD. Os resultados obtidos no presente trabalho estão de acordo com os relatados na literatura (Tabela 8).

Tabela 8 – Limites de detecção e massa característica reportados para a determinação de Cr, Cu e Mn em petróleo após a aplicação dos procedimentos de digestão ácida assistida por microondas (MW-AD), extração induzida por quebra de emulsão (EIEB), extração ácida assistida por ultrassom (USE), diluição direta (DD) e emulsificação (E).

Analito	Método	LOD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LOD ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	$m_0$ (ng)	Instrumento	Ref.
Cr	MW-AD	0,42	0,05	-	ICP-MS	[1]
	EIEB	-	0,31 <sup>a</sup>	-	ICP-MS	[2]
	USE	0,07	0,005	-	ICP OES	[3]
	DD	0,19	1,9 <sup>a</sup>	0,006	GF AAS	[4]
	E	0,28	2,8 <sup>a</sup>	0,008	GF AAS	[4]
Cu	DD	0,1	-	-	ICP-MS	[5]
	E	0,48	0,03	0,015	GF AAS	[6]
Mn	MW-AD	0,25	0,03	-	ICP-MS	[1]
	EIEB	-	0,20 <sup>a</sup>	-	ICP-MS	[2]
	USE	0,03	0,002	-	ICP OES	[3]
	DD	0,6	-	-	ICP-MS	[5]
	E	-	0,42 <sup>a</sup>	-	ICP-MS	[2]

<sup>a</sup> LOD em  $\text{ng g}^{-1}$ .

[1] = (PEREIRA et al., 2010); [2] = (WUYKE; OROPEZA; FEO, 2017); [3] = (DE SOUZA et al., 2006b); [4] = (PESSOA et al., 2012a); [5] = (DUYCK et al., 2002); [6] = (LUZ; NASCIMENTO; OLIVEIRA, 2013).  
Fonte: Autora.

#### 4.1.2.4 Precisão

Para avaliar a precisão, três amostras de asfalto foram submetidas aos diferentes procedimentos de pré-tratamento. A precisão, expressa como o desvio padrão relativo (RSD), foi calculada a partir de três replicatas ( $n=3$ ) de cada experimento. Os resultados são apresentados na Tabela 9. De modo geral, todos os procedimentos de preparo das amostras apresentaram boa repetibilidade para os padrões de cada analito, variando de 0,1% para Mn e Cu em emulsão a 11,4% para

Cu em tolueno. Valores adequados de RSD (< 10%) também foram obtidos para Cr, Cu e Mn, quando os procedimentos EIEB e MW-AD foram aplicados às amostras asfálticas. Da mesma forma, o procedimento USE mostrou boa precisão para determinação de Mn, mas resultou em baixa precisão para Cu (11,2 – 18,4%). Além disso, não foi possível estabelecer a precisão do Cr pelo método USE, pois esse elemento não foi detectado nas amostras quando esse procedimento foi aplicado.

Os procedimentos E e DD resultaram em uma precisão relativamente menor (RSD até 18,4%) para os três analitos, em comparação aos métodos EIEB e MW-AD. A menor repetibilidade provavelmente está associada à instabilidade das amostras nas condições estudadas, o que resultou em um sistema não homogêneo. Apesar dos valores relativamente altos de RSD (> 10%), os resultados obtidos para Cr, Cu e Mn pelo método de emulsificação e para Cr e Mn pelo método DD ainda foram considerados aceitáveis, exceto para Cu em uma amostra pelo procedimento E. No entanto, o mesmo não foi observado para Cu nas amostras diluídas em tolueno, uma vez que valores de RSD variando de 14,3 a 18,4% foram obtidos para este analito.

Tabela 9 – Precisão dos métodos de digestão ácida assistida por microondas (MW-AD), extração induzida por quebra de emulsão (EIEB), extração ácida assistida por ultrassom (USE), diluição direta (DD) e emulsificação (E) para a determinação monoelementar de Cr, Cu e Mn em asfalto por HR-CS GF AAS.

	RSD (%)		
	Cr	Cu	Mn
Padrão aquoso	0,8 – 4,0	0,9 – 7,1	0,7 – 3,3
Padrão em tolueno	0,7 – 6,3	0,1 – 11,4	4,0 – 6,9
Padrão em emulsão	0,5 – 9,6	0,1 – 2,8	0,1 – 6,6
EIEB	5,9 – 9,1	1,0 – 7,6	3,2 – 5,4
MW-AD	1,5 – 5,4	5,3 – 7,4	3,0 – 3,7
USE	-	11,2 – 18,4	5,2
DD	3,1 – 11,2	14,3 – 18,4	7,7 – 11,4
E	8,3 – 12,9	3,1 – 15,0	2,2 – 10,2

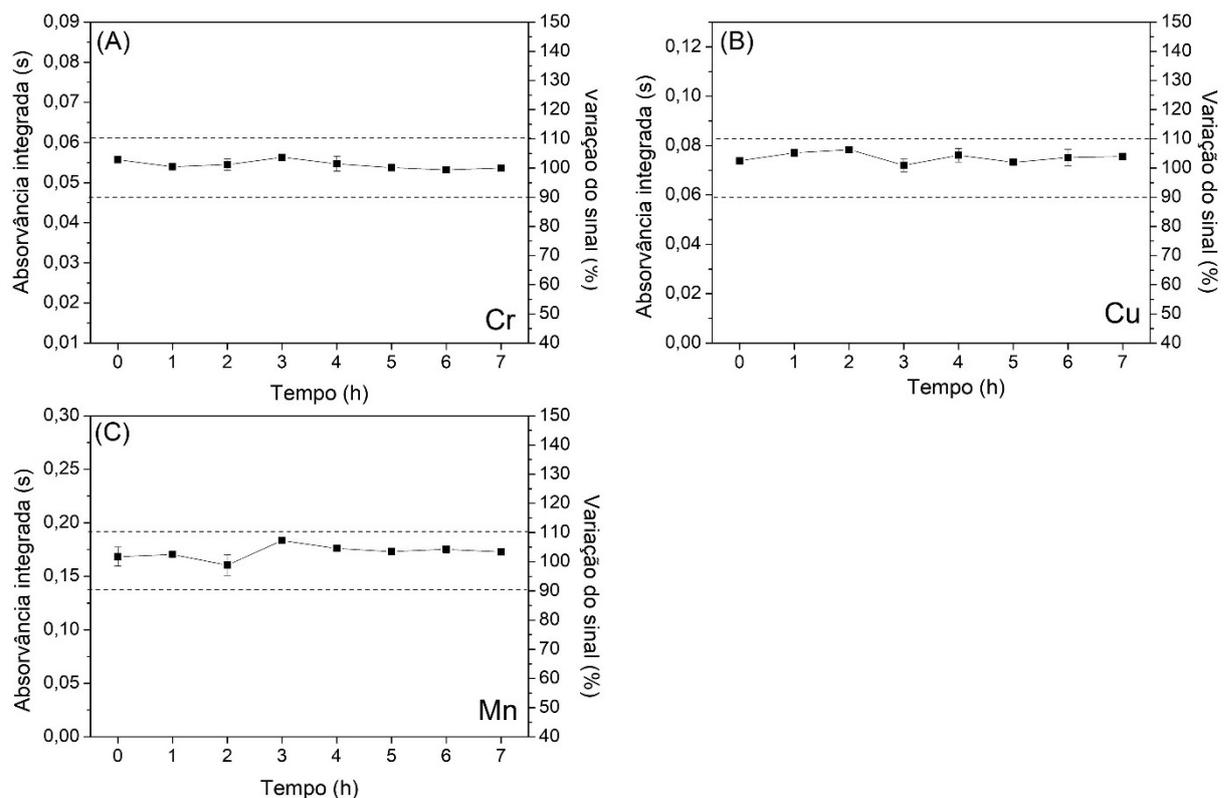
Fonte: Autora.

#### 4.1.2.5 Estabilidade

A estabilidade da amostra de asfalto após a aplicação de diferentes procedimentos de preparo foi avaliada por meio de observações visuais. A estabilidade dos sinais analíticos para Cr, Cu e Mn ao longo de um dia de trabalho típico foi avaliada através da medida dos valores de absorvância integrada dos três analitos em diferentes intervalos de tempo. Os sinais foram considerados estáveis quando os valores de RSD das medidas foram inferiores a 10%. Para tanto, a amostra CAP-01 foi utilizada como amostra representativa.

Para Cr, Cu e Mn em meio aquoso (EIEB, MW-AD e USE) foram realizadas três medidas da absorvância a cada 1 h, totalizando 24 medidas em 7 h. A Figura 37 mostra a variação dos sinais analíticos para o método EIEB. Resultados semelhantes foram obtidos para os procedimentos MW-AD e USE.

Figura 37 – Variação dos sinais analíticos (n = 3) de Cr (A), Cu (B) e Mn (C) medidos por HR-CS GF AAS no extrato aquoso obtido pelo método EIEB.



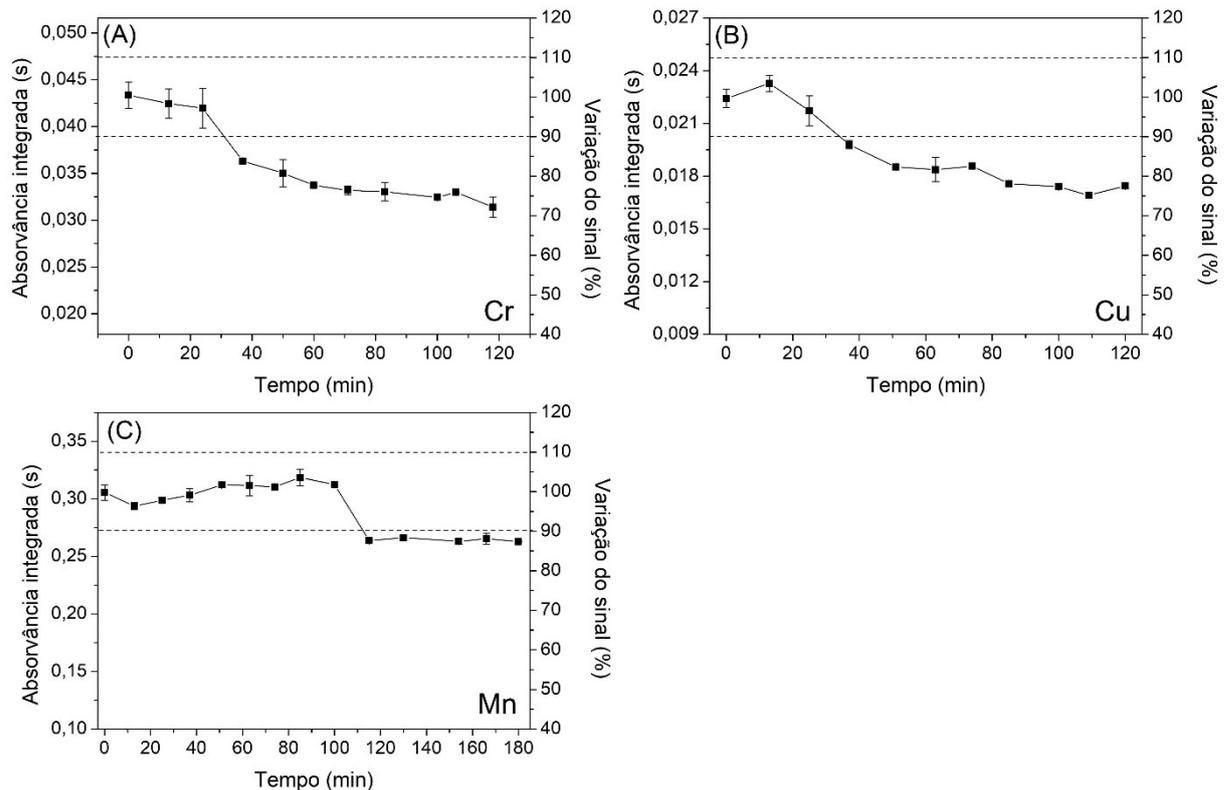
Fonte: Autora.

Em geral, a concentração dos analitos em solução aquosa é mais estável do que em meio orgânico (DAMIN et al., 2009). De fato, não foram observadas variações

significativas nos sinais de Cr, Cu e Mn quando as soluções obtidas pelos procedimentos MW-AD e EIEB foram medidas a cada 1 h (7 h no total). Considerando o número total de medidas realizadas ( $n = 24$ ), os valores de RSD para EIEB e MW-AD foram, respectivamente, 4,9 e 7,9% para Cr, 3,4 e 4,7% para Cu e 4,4 e 8,5% para Mn. Além disso, não foram observadas alterações na aparência destas soluções aquosas. Assim, ambos os métodos permitiram amostragem automática e foram considerados adequados para análises de rotina. Por outro lado, após algumas horas, um precipitado amarelo foi observado na solução aquosa obtida pelo procedimento USE. Resultados semelhantes foram relatados para a extração ácida de metais de petróleo (CHAUHAN; DE KLERK, 2020). No presente estudo, isso não foi considerado um problema, pois os valores de absorvância integrada de Cu permaneceram praticamente constantes (RSD = 9,0%;  $n = 24$ ) por pelo menos 7 h mesmo na presença desse resíduo, permitindo a amostragem automática durante um dia de trabalho. Além disso, o resíduo também pode ser facilmente solubilizado por agitação manual.

Problemas relacionados à instabilidade do petróleo bruto diluído em solventes orgânicos têm sido amplamente apontados, principalmente devido à evaporação do solvente e a adsorção de analitos nas paredes dos recipientes (DUYCK et al., 2007; MARYUTINA et al., 2017). O asfalto é altamente solúvel em tolueno. Portanto, a amostra foi completamente solubilizada no procedimento DD. No entanto, após alguns minutos, parte da amostra foi encontrada no topo das paredes dos frascos devido à evaporação gradual do solvente, resultando em uma solução não homogênea. A 20°C, o tolueno tem uma pressão de vapor de equilíbrio mais alta do que a água. Como resultado, neste ponto, o tolueno é mais volátil e evapora mais rapidamente (WILLIAMS, 1996). Para Cr e Cu, a absorvância foi medida em duplicata em intervalos variando de 9 a 15 min, totalizando 22 medidas em 120 min para cada um dos analitos. Para Mn, as medidas em duplicata foram feitas em intervalos de tempo variando de 11 a 24 min, totalizando 28 medidas em 180 min. A Figura 38 mostra os resultados obtidos.

Figura 38 – Variação dos sinais analíticos (n = 2) de Cr (A), Cu (B) e Mn (C) medidos por HR-CS GF AAS após a diluição da amostra de asfalto em tolueno.



Fonte: Autora.

Os sinais de Cr e Cu permaneceram constantes até 20 min após o preparo da amostra. Neste caso, os valores de RSD (n = 6) para ambos os analitos foram menores que 10%. Além desse tempo, os valores de absorvância integrada diminuíram. Por exemplo, aos 50 e 100 min, o sinal de Cr diminuiu em aproximadamente 19,2 e 25,2%, respectivamente, em relação ao valor de absorvância inicial para este elemento. Da mesma forma, o sinal de Cu diminuiu 17,4% após 50 min e 22,4% após 100 min. Por outro lado, o Mn apresentou um comportamento ligeiramente diferente. A absorvância integrada para este elemento diminuiu 13,7% apenas acima de 100 min. Como esperado, a diminuição dos sinais foi provavelmente devido à adsorção dos analitos nas paredes dos frascos (VALE et al., 2004). Para evitar esse inconveniente, as amostras foram preparadas na hora e misturadas manualmente entre as medidas. Adicionalmente, as amostras diluídas em tolueno foram mantidas em frascos fechados no amostrador até a análise instrumental, para evitar perda de solvente.

Para o procedimento de emulsificação, a amostra permaneceu fisicamente estável por pelo menos 3 h. No entanto, uma baixa precisão (RSD > 20%; n = 6) nas

medidas foi observada quando a emulsão foi deixada em repouso no frasco do amostrador automático. Este problema foi facilmente resolvido quando a amostra foi misturada manualmente antes de cada medida. Esta estratégia tem sido amplamente empregada para manter a homogeneidade dos sistemas emulsionados (PESSOA et al., 2012a). No entanto, embora os procedimentos de emulsificação e diluição direta possam ser usados na aplicação de rotina, a assistência em tempo integral do operador é necessária durante a análise.

#### 4.1.2.6 Considerações Gerais

Entre os métodos de preparo de amostra avaliados, a diluição direta foi o mais simples de realizar, levando apenas 5 minutos em banho de ultrassom para solubilizar a amostra. Da mesma forma, o tempo total de preparo da amostra para o procedimento de emulsificação foi de apenas 14 minutos. No entanto, como já mencionado, ambos os métodos apresentam algumas desvantagens devido à instabilidade da amostra em meio orgânico e sua repetibilidade relativamente baixa, o que exige o preparo das amostras antes do uso e a assistência constante do analista. Além disso, para evitar efeitos de matriz, as calibrações tiveram que ser construídas com padrões organometálicos preparados da mesma forma que as amostras. Adicionalmente, etapas adicionais de secagem e pirólise foram necessárias no programa de temperatura. Dessa forma, considerando as replicatas ( $n = 3$ ), o programa de temperatura e o tempo de aquisição dos dados, a frequência analítica dos métodos DD e E foi de aproximadamente 7 amostras/h para cada analito.

Por outro lado, a aplicação dos procedimentos EIEB, USE e MW-AD permitiu a calibração contra padrões aquosos, o que é mais prático e barato do que com padrões orgânicos. Além disso, como não foram necessárias etapas extras no programa de temperatura, a frequência analítica desses métodos foi de aproximadamente 9 amostras/h para cada analito. Outra vantagem desses três métodos sobre os procedimentos DD e E foi a estabilidade das soluções das amostras e a melhor repetibilidade do MW-AD e EIEB. Comparando os métodos EIEB, MW-AD e USE, o método de extração proposto foi o mais rápido e simples, exigindo apenas 25 minutos para o preparo da amostra, enquanto o tempo total de preparo da amostra para USE e MW-AD foi de 47 e 82 minutos, respectivamente. Adicionalmente, a metodologia desenvolvida não requer instrumentos caros, como no caso do MW-AD. Portanto, o

método EIEB pode ser considerado uma boa alternativa aos procedimentos de pré-tratamento de amostras asfálticas.

#### 4.1.2.7 Validação e aplicação

O método EIEB desenvolvido foi aplicado para a determinação monoelementar de Cr, Cu e Mn em três amostras de asfalto fornecidas pela Petrobras. A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos. O desempenho da metodologia proposta foi comparado aos procedimentos de preparo de amostras relatados anteriormente, incluindo MW-AD, USE, DD e E (Tabela 10). Entre eles, a MW-AD é reconhecida como uma ferramenta bem estabelecida para a digestão total de amostras de petróleo bruto e asfalto (PEREIRA et al., 2010). Portanto, a MW-AD foi selecionada como método de referência para avaliar a exatidão dos procedimentos de preparo através da comparação dos resultados obtidos.

O método EIEB desenvolvido apresentou boa exatidão, pois não foram observadas diferenças significativas ( $p > 0,05$ ) entre as concentrações de Cu, Cr e Mn nas amostras de asfalto após a aplicação da metodologia proposta e o método de referência (MW-AD). Esses resultados demonstraram que os analitos foram eficientemente transferidos de uma amostra orgânica complexa para a fase aquosa. Da mesma forma, foi observada boa concordância ( $p > 0,05$ ) entre os resultados obtidos para Cu nas três amostras pelos procedimentos MW-AD, USE e E, indicando que estes métodos também foram adequados para a determinação desse elemento. No entanto, embora os resultados obtidos para Cu pelo método DD tenham sido semelhantes aos obtidos pelo método de referência, este procedimento não foi considerado adequado neste caso específico devido à sua baixa precisão (ver item 4.3.3). Por outro lado, o método DD foi considerado adequado para a determinação de Cr e Mn, pois obteve-se boa precisão e exatidão para ambos os elementos.

Tabela 10 –Concentração de Cr, Cu e Mn determinada em amostras de asfalto por HR-CS GF AAS após a aplicação de diferentes procedimentos de preparo de amostra, n = 3.

	Cr (mg kg <sup>-1</sup> )	Cu (mg kg <sup>-1</sup> )	Mn (mg kg <sup>-1</sup> )
<i>CAP-01</i>			
MW-AD	0,229 ± 0,012	0,097 ± 0,005	0,245 ± 0,007
EIEB	0,227 ± 0,015	0,086 ± 0,007	0,256 ± 0,008
USE	ND	0,071 ± 0,013	< 0,02
DD	0,206 ± 0,023	0,097 ± 0,018	0,259 ± 0,020
E	0,362 ± 0,032	0,082 ± 0,006	0,305 ± 0,031
<i>CAP-02</i>			
MW-AD	0,095 ± 0,001	0,197 ± 0,013	ND
EIEB	0,097 ± 0,009	0,188 ± 0,002	< 0,007
USE	ND	0,168 ± 0,028	< 0,02
DD	0,115 ± 0,001	0,190 ± 0,03	ND
E	0,082 ± 0,007	0,193 ± 0,029	NI
<i>CAP-03</i>			
MW-AD	0,051 ± 0,003	0,194 ± 0,014	0,886 ± 0,033
EIEB	0,051 ± 0,003	0,173 ± 0,008	0,852 ± 0,046
USE	ND	0,139 ± 0,015	0,447 ± 0,023
DD	0,065 ± 0,002	0,168 ± 0,030	0,820 ± 0,094
E	0,055 ± 0,007	0,171 ± 0,005	0,873 ± 0,019

ND = não detectado; NI = não informado.

Fonte: Autora.

O procedimento USE não conseguiu extrair quantitativamente Cr e Mn das três amostras. Adicionalmente, resultados superestimados foram obtidos pelo procedimento de emulsificação para Cr e Mn na amostra CAP-01 em comparação com o método de referência. Este procedimento também resultou em alta variabilidade da concentração de Mn na amostra CAP-02, o que explica a ausência do resultado na Tabela 10. Da mesma forma, respostas não confiáveis foram obtidas para determinação de Ni em óleo bruto por GF AAS após emulsificação com xileno, Triton X-100 e água. Segundo os autores, os resultados errados para Ni podem ser devidos à matriz complexa que não foi eliminada de forma eficaz (LI et al., 2020). Embora os

mesmos procedimentos de USE e E tenham sido aplicados com sucesso para a extração e determinação de alguns elementos em petróleo por ICP OES (DE SOUZA et al., 2006b) e para a determinação de Ca, Mg, Sr e Ba em petróleo emulsionado por GF AAS (PESSOA et al., 2012b), eles não foram eficientes para determinação de Cr e Mn em asfalto nas condições testadas. Isso não significa que ambos os procedimentos sejam inadequados para a matriz asfáltica, mas apenas que é necessária uma otimização cuidadosa dos fatores que influenciam a sua eficiência.

## 4.2 EXTRAÇÃO INDUZIDA POR QUEBRA DE EMULSÃO PARA DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE Co, Fe e Ni EM ASFALTO POR HR-CS GF AAS

### 4.2.1 Avaliação das condições de extração

Inicialmente, a concentração total de Co, Fe e Ni na amostra CAP-01 foi determinada por HR-CS GF AAS após a digestão ácida da amostra. Assim, essas concentrações totais foram utilizadas como referência para avaliar a eficiência do procedimento EIEB.

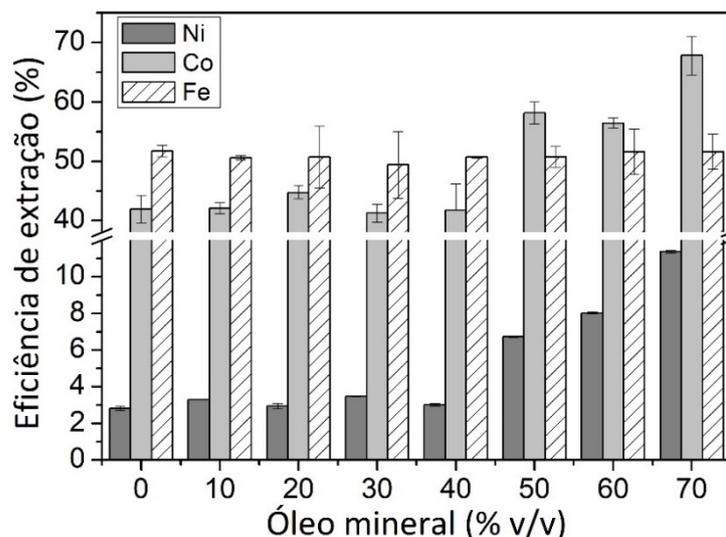
#### 4.2.1.1 Proporção óleo mineral/tolueno

Conforme mencionado anteriormente, a alta viscosidade do asfalto pode dificultar a dispersão da fase aquosa na fase oleosa. No entanto, na tentativa de eliminar o uso de solventes orgânicos, o procedimento EIEB foi inicialmente realizado usando emulsões O/A. Assim, cerca de 0,08 g da amostra de asfalto foram misturadas com 2 mL de solução extratora contendo 15% (v/v) de HNO<sub>3</sub> e 10% (v/v) de Triton X-100. Porém, mesmo após vigorosa agitação, a formação de uma emulsão adequada foi praticamente impossível. Deste modo, a amostra foi diluída em 5 mL de tolueno, no qual o asfalto é altamente solúvel, e o mesmo procedimento de extração foi realizado. Como resultado, observou-se a formação de uma emulsão instável que se rompeu logo após o término da agitação manual, resultando em uma baixa interação entre a solução extratora e a amostra. Nesse caso, a eficiência de extração foi de 41,9% para Co, 51,7% para Fe e 2,8% para Ni.

Conforme os resultados obtidos para a extração de Cr, Cu e Mn do asfalto (item 4.1.1.1), a adição de óleo mineral na fase orgânica ajudou a estabilizar a emulsão formada. Desta forma, este parâmetro também foi avaliado no presente caso, porém sem a adição de tolueno. Então, a amostra foi diluída com 5 mL de óleo mineral e submetida ao procedimento de extração. Nesse caso, alguns pontos podem ser destacados: I) a dissolução total da amostra em óleo mineral foi difícil, exceto quando submetida ao calor ou ultrassom por pelo menos dez minutos; II) após vigorosa agitação manual das misturas, a emulsão apresentou aspecto leitoso e viscoso, característico de uma emulsão estável e III) uma separação ineficiente das fases foi observada mesmo após duas horas de aquecimento a 90 °C.

Como esperado, esses resultados indicaram que tanto o solvente quanto o óleo mineral desempenharam um papel importante na formação da emulsão. O tolueno auxiliou na diminuição da viscosidade da amostra e facilitou a dispersão da fase aquosa na fase orgânica, enquanto o óleo mineral foi essencial para a estabilidade da emulsão formada. Dessa forma, o óleo mineral foi avaliado em nove proporções volumétricas em relação ao tolueno, variando de 10 a 90% (v/v) (volume total = 5 mL). Os resultados são mostrados na Figura 39.

Figura 39 – Influência da proporção de óleo mineral em relação ao tolueno (volume total = 5 mL) empregado para diluir as amostras de asfalto ( $m = 0,08$  g) antes da aplicação do procedimento EIEB,  $n = 3$ .  $\text{HNO}_3 = 15\%$  (v/v) e Triton X-100 = 10% (v/v).



Fonte: Autora.

Até 70% (v/v) de óleo mineral, a quebra da emulsão foi observada em aproximadamente 15 minutos a 90 °C. Em concentrações superiores a 70% (v/v), foi necessário um tempo de aquecimento maior para que ocorresse a quebra da emulsão, que demorou aproximadamente 90 minutos para a concentração de 80% (v/v). As emulsões contendo 90% (v/v) de óleo mineral não permitiram uma separação conveniente das fases mesmo após duas horas de aquecimento e foram então descartadas.

Para Fe, não foi observada diferença significativa ( $p > 0,05$ ) na eficiência de extração até 70% (v/v) de óleo mineral. Para Co, maiores respostas foram obtidas com o aumento da concentração, atingindo uma eficiência de 67,8% na concentração máxima avaliada. Para o Ni, melhores resultados foram observados para 70% (v/v) de óleo mineral, mas ainda uma eficiência de extração muito baixa de 11,4%. Embora não tenha sido obtida uma extração quantitativa para nenhum dos analitos, a mistura de asfalto, óleo mineral e tolueno foi um aspecto fundamental para o procedimento de extração. Dessa forma, foi escolhida a concentração de 70% (v/v) de óleo mineral.

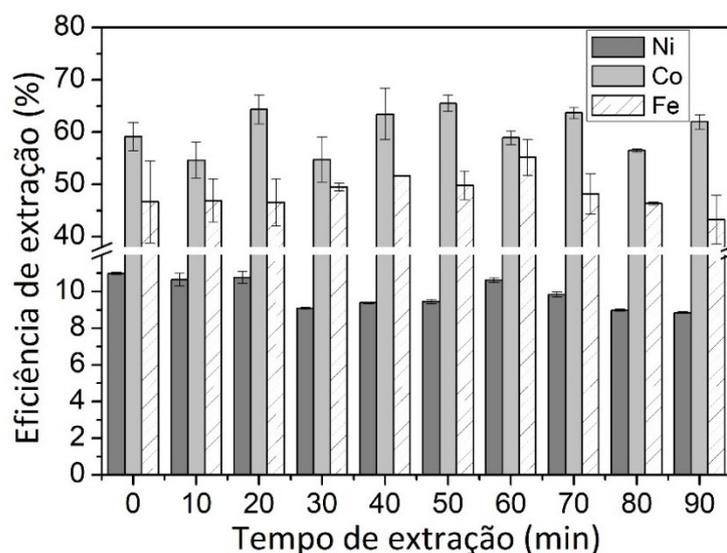
É importante ressaltar que o volume da fase orgânica (5 mL) selecionado foi maior do que o da fase aquosa (2 mL). No entanto, a proporção da massa de amostra (0,08 g) em relação a solução extratora foi menor, o que implicou na diluição dos analitos no extrato. Embora as linhas secundárias de Co, Fe e Ni tenham sido selecionadas para as medidas, estes elementos estão presentes em concentrações relativamente altas no asfalto. Deste modo, não houve a necessidade de pré-concentrar os analitos. A principal vantagem da formação e quebra de uma emulsão A/O foi que o asfalto foi prontamente solubilizado na fase orgânica. Portanto, nas condições otimizadas, não foi necessário utilizar aquecimento ou banho de ultrassom para homogeneizar a amostra antes do procedimento de extração. Esta estratégia reduziu o tempo total de preparado da amostra.

#### 4.2.1.2 Tempo de extração

A formação da emulsão foi instantânea quando a amostra (diluída em tolueno e óleo mineral) foi misturada com a solução extratora contendo 15% (v/v) de  $\text{HNO}_3$  e 10% (v/v) de Triton X-100 (2 mL) sob agitação vigorosa. O processo de extração começa logo após a formação da emulsão, principalmente porque a área interfacial entre as gotas de água e a amostra é muito elevada (VINHAL et al., 2019). Em muitos

casos, isso é suficiente para a transferência dos analitos da fase orgânica para a fase aquosa e, assim, as emulsões podem ser quebradas logo após a sua formação (CALDAS et al., 2013; HE et al., 2016; PEREIRA et al., 2014; VINHAL; CASSELLA, 2019). Porém, quando a cinética de extração é lenta, é necessário manter as fases em contato por algum tempo para promover a lixiviação total dos analitos da fase orgânica (CASSELLA et al., 2012; HE et al., 2016; PEREIRA et al., 2013, 2014). Deste modo, o efeito do tempo de extração, que é o tempo decorrido entre a formação e a quebra da emulsão, foi avaliado na faixa de 0 a 90 minutos. É importante observar que as emulsões foram mantidas sob agitação contínua (velocidade de 250 rpm) antes da quebra. Os resultados são mostrados na Figura 40.

Figura 40 – Influência do tempo de extração na extração de Co, Fe e Ni de asfalto pelo procedimento EIEB, n = 3. HNO<sub>3</sub> = 15% (v/v) e Triton X-100 = 10% (v/v).



Fonte: Autora.

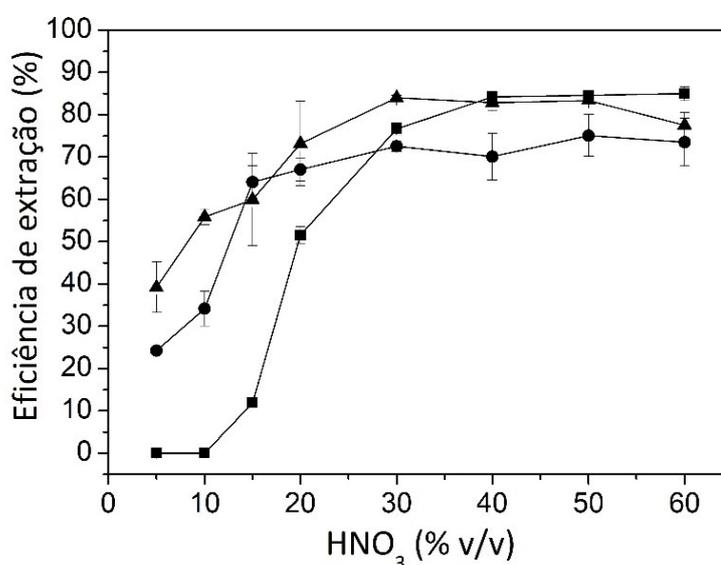
O tempo de contato entre o asfalto e a solução extratora não teve influência significativa na eficiência de extração dos três analitos, indicando que a transferência de fase ocorreu assim que a emulsão foi preparada. O mesmo foi observado para a extração de metais de diferentes tipos de amostras (CASSELLA et al., 2012; LEITE et al., 2018; VINHAL; CASSELLA, 2019). Em todos os casos, os autores atribuíram a rápida transferência de fase ao fato desses elementos estarem presentes na forma de íons livres, altamente solúveis em meio aquoso. Obviamente, este não é o caso aqui. É bem conhecido que os metais presentes no asfalto, principalmente o Ni, estão fortemente ligados a moléculas orgânicas ou como parte de complexos orgânicos

(CASTILLO; VARGAS, 2016). Mesmo assim, o sistema atingiu o equilíbrio logo após a formação da emulsão. Assim, uma possível explicação para a extração ineficiente é que a fase aquosa estava saturada com compostos extraídos da matriz orgânica. Dessa forma, a concentração de  $\text{HNO}_3$  na solução extratora foi posteriormente investigada.

#### 4.2.1.3 Concentração de $\text{HNO}_3$ na solução extratora

A concentração de  $\text{HNO}_3$  na solução extratora foi avaliada em 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 e 60% (v/v). Os resultados são mostrados na Figura 41. Para Co e Fe, a eficiência de extração aumentou até 20% (v/v) de  $\text{HNO}_3$ . Para concentrações mais altas, nenhuma diferença significativa foi observada nos rendimentos de extração para ambos os analitos. Por outro lado, a eficiência de extração de Ni aumentou acentuadamente de 5 a 30% (v/v) de  $\text{HNO}_3$ , atingindo um nível ótimo em 40% (v/v). Como esperado, esse fato indicou que o Ni estava ligado à matriz orgânica por meio de interações mais fortes do que o Co e o Fe. Assim, a concentração de  $\text{HNO}_3$  de 40% (v/v) foi escolhida para o método para garantir a extração máxima dos metais.

Figura 41 – Influência da concentração de  $\text{HNO}_3$  na solução extratora aquosa empregada para a extração de Co (●), Fe (▲) e Ni (■) de asfalto pelo método EIEB, n = 3. Triton X-100 = 10% (v/v).

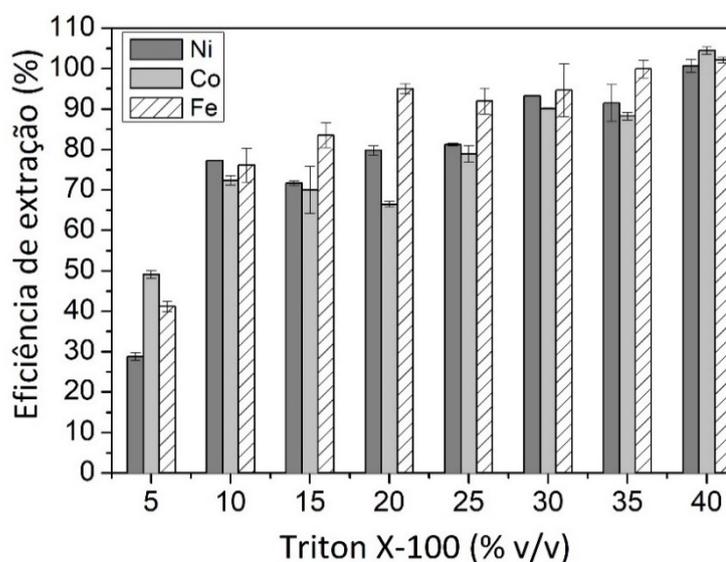


Fonte: Autora.

#### 4.2.1.4 Concentração de Triton X-100 na solução extratora

O surfactante atua diminuindo a tensão interfacial entre as fases, permitindo um contato mais intenso entre o asfalto e a solução ácida, o que resulta em uma extração mais eficiente (FERNANDES et al., 2019; ROBAINA; BRUM; CASSELLA, 2012). Assim, para investigar o efeito do agente emulsificante, avaliou-se a concentração de Triton X-100 na solução extratora (2 mL) na faixa de 5 a 40% com intervalos de 5%. Os resultados são apresentados na Fig. 4.

Figura 42 – Influência da concentração de Triton X-100 na solução extratora aquosa empregada para a extração de Co, Fe e Ni do asfalto pelo método EIEB, n = 3. HNO<sub>3</sub> = 40% (v/v).



Fonte: Autora.

Em geral, Co, Fe e Ni apresentaram comportamento semelhante, ou seja, observou-se um aumento na eficiência de extração com o aumento da concentração de surfactante para os três analitos. Na concentração de 40% (v/v) de Triton X-100, as recuperações de extração para Co, Fe e Ni foram de 100,7%, 104,5% e 102,1%, respectivamente. Assim, esta concentração de Triton X-100 foi selecionada para atingir a maior eficiência de extração.

A aplicabilidade do procedimento EIEB depende fortemente da matriz da amostra. O petróleo bruto e o asfalto têm uma composição complexa, de modo que a extração seletiva dos analitos de tais amostras não é uma tarefa simples. De fato, Chauhan e Klerk (2020) relataram alguns problemas usando o procedimento EIEB

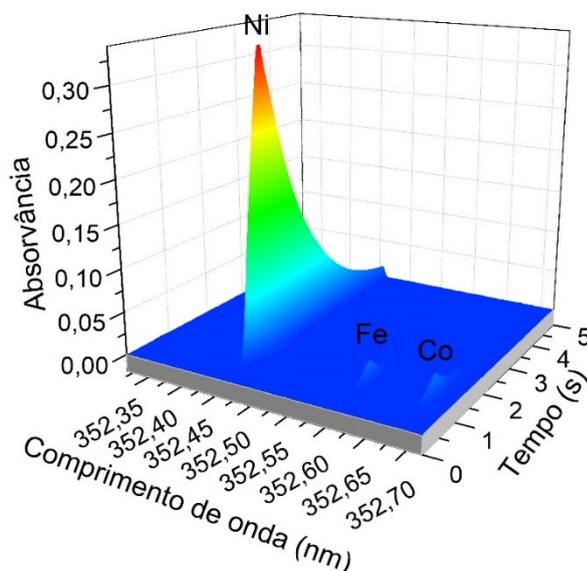
para a determinação de metais em betume. Porém, os resultados obtidos neste trabalho demonstraram que a extração quantitativa foi alcançada após uma cuidadosa otimização dos parâmetros de extração. Todo o procedimento EIEB levou aproximadamente 17 min, que é muito menor do que o tempo necessário para a digestão ácida assistida por micro-ondas da amostra (60 min (PEREIRA et al., 2010) a 2h (DE SOUZA et al., 2006a)), combustão induzida por micro-ondas (25 min) (PEREIRA et al., 2010) e para a extração ácida assistida por ultrassom (45 min) ou vortex (80 min) (DE SOUZA et al., 2007).

#### **4.2.2 Determinação simultânea de Co, Fe e Ni**

##### **4.2.2.1 Escolha dos comprimentos de onda e seleção do número de pixels**

Os instrumentos comercialmente disponíveis para HR-CS AAS não foram projetados para determinação simultânea multielementar. No entanto, é possível determinar dois ou mais elementos ao mesmo tempo se as linhas atômicas dos analitos estiverem dentro do intervalo espectral que atinge o detector (WELZ et al., 2005). As linhas secundárias de Ni em 352,454 nm, Fe em 352,604 nm e Co em 352,685 nm estão na mesma janela espectral, entre 352,3165 e 352,7178 nm, permitindo a determinação simultânea dos três analitos, conforme mostra a Figura 43. Deste modo, essas linhas analíticas foram selecionadas no presente trabalho.

Figura 43 – Espectro resolvido no tempo na região espectral entre 352,3165 e 352,7178 nm para 20  $\mu\text{L}$  do extrato aquoso obtido após a aplicação do método EIEB para a amostra CAP-01.  $T_p = 700\text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_a = 2400\text{ }^\circ\text{C}$ .

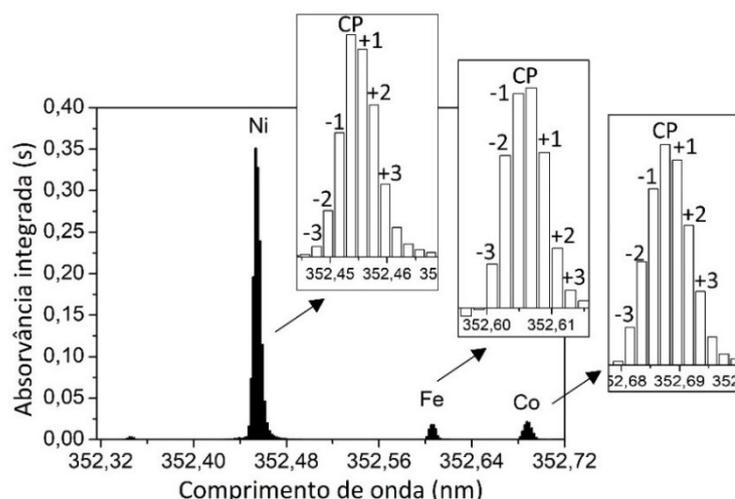


Fonte: Autora.

Outro requisito para a determinação simultânea é que a razão entre a sensibilidade das linhas analíticas deve ser compatível com a razão da concentração esperada dos analitos nas amostras (WELZ et al., 2010b). As linhas de Co e Fe são, respectivamente, cerca de 22 e 870 vezes menos sensíveis do que as linhas primárias destes elementos, o que está de acordo com as concentrações esperadas dos analitos nas amostras. Por outro lado, embora a linha secundária de Ni seja cerca de 5,3 vezes menos sensível do que sua linha primária em 232,003 nm, esta linha ainda é muito sensível considerando a abundância esperada deste elemento no asfalto. No entanto, como cada pixel do detector CCD atua como um detector individual e independente, é possível selecionar o número ótimo de pixels para medir a absorvância (WELZ et al., 2010b). Dessa forma, a sensibilidade pode ser reduzida usando apenas os pixels laterais nas asas da linha analítica (HEITMANN et al., 2007).

A Figura 44 mostra o espectro segmentado das linhas de absorção de Co (352,685 nm), Fe (352,604 nm) e Ni (352,454 nm), de forma que a porção do sinal monitorado por cada pixel individual do detector possa ser avaliada.

Figura 44 – Espectro na região entre 352,3165 e 352,7178 nm para o extrato aquoso obtido após a aplicação do método EIEB para a amostra CAP-01.  $T_p = 700\text{ °C}$  e  $T_a = 2400\text{ °C}$ .



Fonte: Autora.

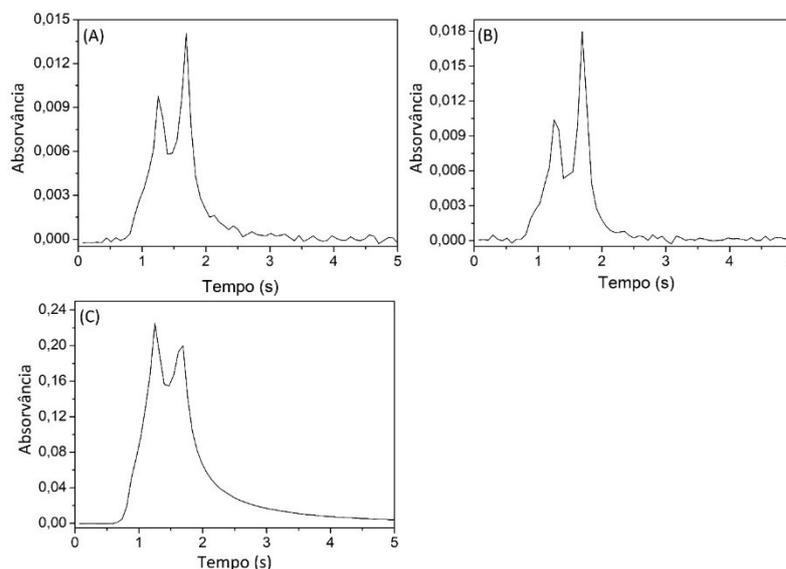
Os pixels centrais (pixel 69 para Ni, 144 para Fe e 185 para Co) medem a absorvância no centro das linhas analíticas, enquanto a largura total das três linhas se estende por mais de cinco pixels. Para Ni, apenas os pixels laterais 67, 68, 71 e 72, correspondentes a distância de -2, -1, +2 e +3 do CP, foram usados para quantificação do sinal, a fim de reduzir a sensibilidade e estender a faixa de trabalho. Para Co e Fe, que são esperados em menores concentrações na amostra, as medidas foram realizadas utilizando cinco pixels ( $CP \pm 2$ ) a fim de melhorar a sensibilidade para ambos os analitos.

#### 4.2.2.2 Otimização do programa de temperatura

Para determinar as condições ótimas para os três analitos, as curvas de pirólise e atomização foram construídas utilizando o extrato aquoso obtido pelo procedimento EIEB e uma solução padrão aquosa contendo  $42\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$  de Co,  $900\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$  de Fe e  $720\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$  de Ni. Inicialmente, a temperatura de atomização foi fixada em  $2500\text{ °C}$  e a temperatura de pirólise foi avaliada na faixa de 500 a  $1600\text{ °C}$ , com duração de 5 s. O uso de  $5\text{ }\mu\text{L}$  de Pd ( $1\text{ g L}^{-1}$ ) também foi avaliado como modificador químico. No entanto, a adição de Pd não melhorou os valores de absorvância dos analitos. Além disso, a adição do modificador químico teve grande influência no perfil dos sinais transientes, como mostra a Figura 45. A presença dos picos duplos indica que a maior

estabilização de Co, Fe e Ni na matriz resultou na liberação dos analitos para a fase vapor em dois tempos diferentes (BABOS et al., 2017). Portanto, nenhum modificador químico foi usado.

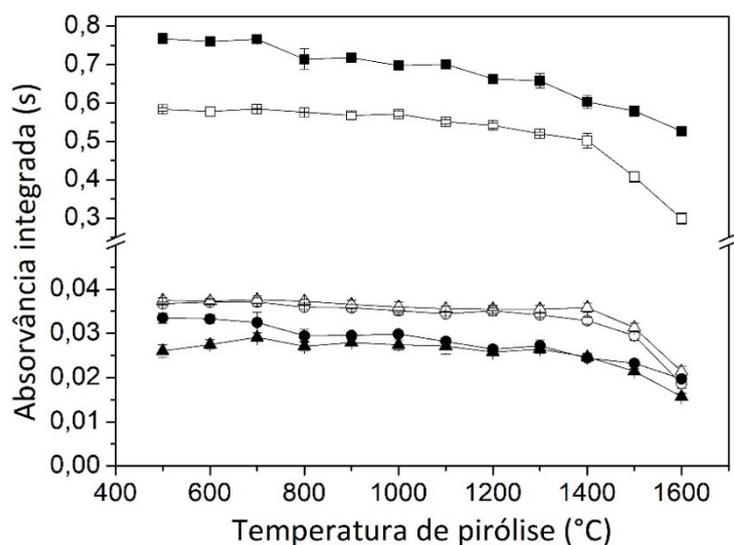
Figura 45 – Sinal transiente para Co (A), Fe (B) e Ni (C) no extrato aquoso obtido pelo método EIEB nos pixels centrais com o uso de 5  $\mu\text{L}$  de Pd ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ) como modificador.  $T_p = 700 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_a = 2500 \text{ }^\circ\text{C}$ .



Fonte: Autora.

Conforme mostra a Figura 46, as curvas de pirólise obtidas para os três analitos no extrato aquoso e na solução padrão foram muito semelhantes. Não foram observadas diferenças significativas ( $p > 0,05$ ) entre os valores de absorvância integrada obtidos para solução padrão nas faixas de temperatura de 500 a 900  $^\circ\text{C}$  para Co e de 500 a 1000  $^\circ\text{C}$  para Fe e Ni. Para temperaturas acima desses valores, a absorvância integrada diminui ligeiramente. No extrato aquoso, os valores de absorvância para Fe permaneceram constantes até 1100  $^\circ\text{C}$ , enquanto para Co e Ni, a absorvância diminui em temperaturas superiores a 700  $^\circ\text{C}$ . Assim, a fim de estabelecer as melhores condições do programa de temperatura para a determinação simultânea de Co, Fe e Ni, foi escolhida uma temperatura de pirólise de 700  $^\circ\text{C}$ .

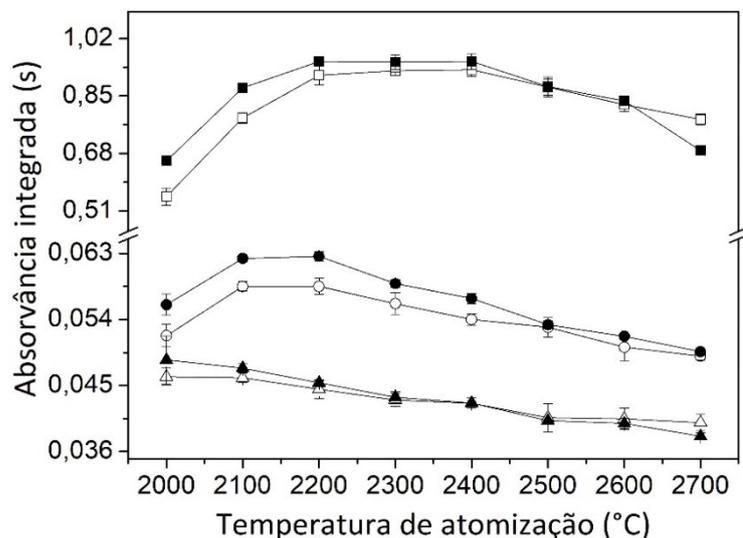
Figura 46 – Curva de pirólise ( $T_a = 2500\text{ }^\circ\text{C}$ ) para Co (●), Fe (▲) e Ni (■) para uma solução padrão aquosa contendo  $42\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$  de Co,  $900\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$  de Fe e  $720\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$  de Ni (símbolos abertos) e para o extrato aquoso obtido pelo método EIEB (símbolos fechados),  $n = 3$ .



Fonte: Autora.

Após otimizar a temperatura de pirólise, a duração desta etapa foi avaliada na faixa de 5 a 30 s. Nenhuma diferença significativa ( $p > 0,05$ ) foi observada para os valores de absorvância de Co, Fe e Ni tanto no extrato aquoso quanto na solução padrão. Dessa forma, o tempo de pirólise foi mantido em 5 s. Após, a temperatura de atomização foi avaliada na faixa de 2000 a 2700 °C. Os resultados são mostrados na Figura 47.

Figura 47 – Curva de atomização ( $T_p = 700\text{ }^\circ\text{C}$ ) para Co (●), Fe (▲) e Ni (■) para uma solução padrão aquosa contendo  $42\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$  de Co,  $900\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$  de Fe e  $720\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$  de Ni (símbolos abertos) e para o extrato aquoso obtido pelo método EIEB (símbolos fechados),  $n = 3$ .



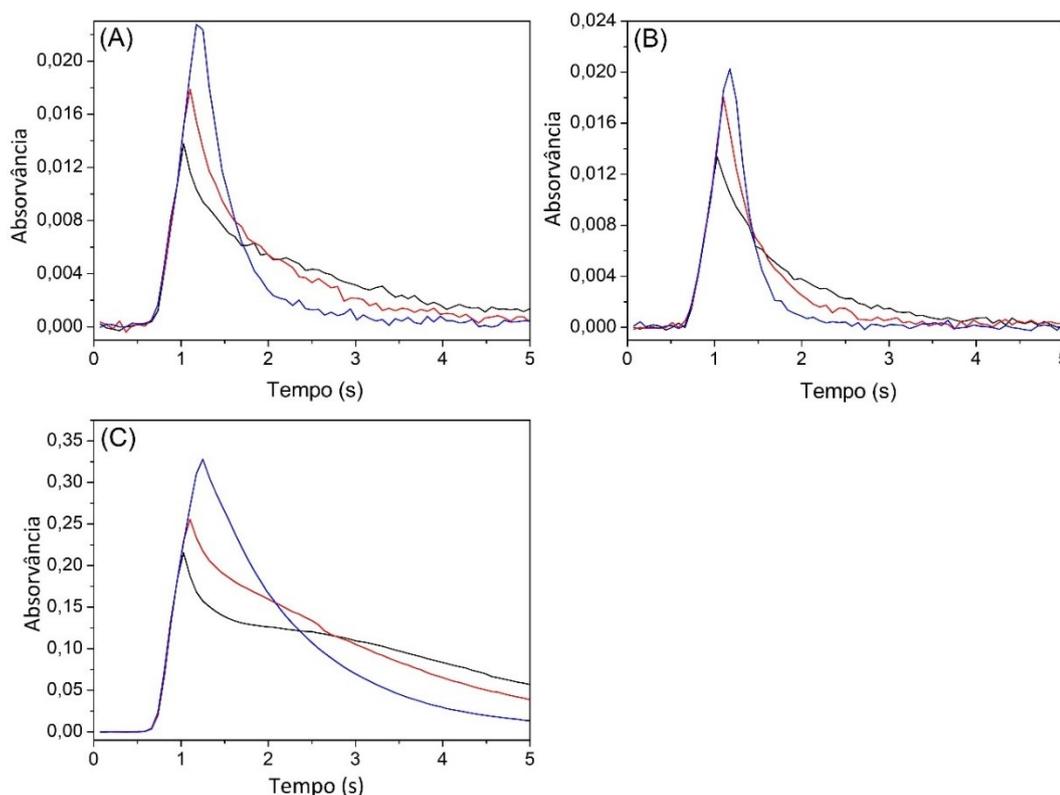
Fonte: Autora.

O perfil das curvas de atomização foi muito semelhante para a solução padrão e o extrato aquoso para os três analitos. No entanto, Co, Fe e Ni apresentaram comportamentos diferentes entre si. Para Ni, os maiores valores de absorvância integrada foram obtidos na faixa de 2200 a 2400 °C. Acima dessas temperaturas, os valores de absorvância diminuíram. Para Co, os maiores valores de absorvância foram obtidos em 2100 e 2200 °C, tanto para a solução padrão quanto para o extrato aquoso. O Fe apresentou um comportamento bastante diferente dos demais, ou seja, o valor máximo de absorvância foi obtido em 2000 °C (menor temperatura de atomização avaliada).

A princípio, 2200 °C pareceu ser a temperatura de atomização mais adequada, pois os maiores valores de absorvância para Co e Ni foram obtidos nesta temperatura. Adicionalmente, apenas um pequeno decréscimo no valor de absorvância foi observada para Fe em 2200 °C. No entanto, os perfis dos sinais em diferentes temperaturas de atomização foram comparados (Figura 48). Como resultado, foi observado que, até 2300 °C, os sinais dos três analitos tinham um pico com cauda. Na tentativa de reduzir este efeito, a rampa de atomização foi ajustada em “potência total”, mas não foi observada melhora significativa no perfil dos sinais. Na temperatura de atomização de 2400 °C, os sinais transientes de Co e Fe mostraram um perfil mais simétrico e uma linha de base estável foi atingida. Embora o sinal de Ni ainda tivesse

um perfil levemente caudal, esse efeito foi menos pronunciado em 2400 °C. Assim, considerando os valores de absorvância integrada e o perfil dos sinais para Co, Fe e Ni, a temperatura de 2400 °C foi escolhida como temperatura de atomização.

Figura 48 – Sobreposição dos sinais transientes para Co (A), Fe (B) e Ni (C) nos pixels centrais para o extrato aquoso obtido pelo procedimento EIEB.  $T_a = 2200$  °C (—), 2300 °C (—) e 2400 °C (—).



Fonte: Autora.

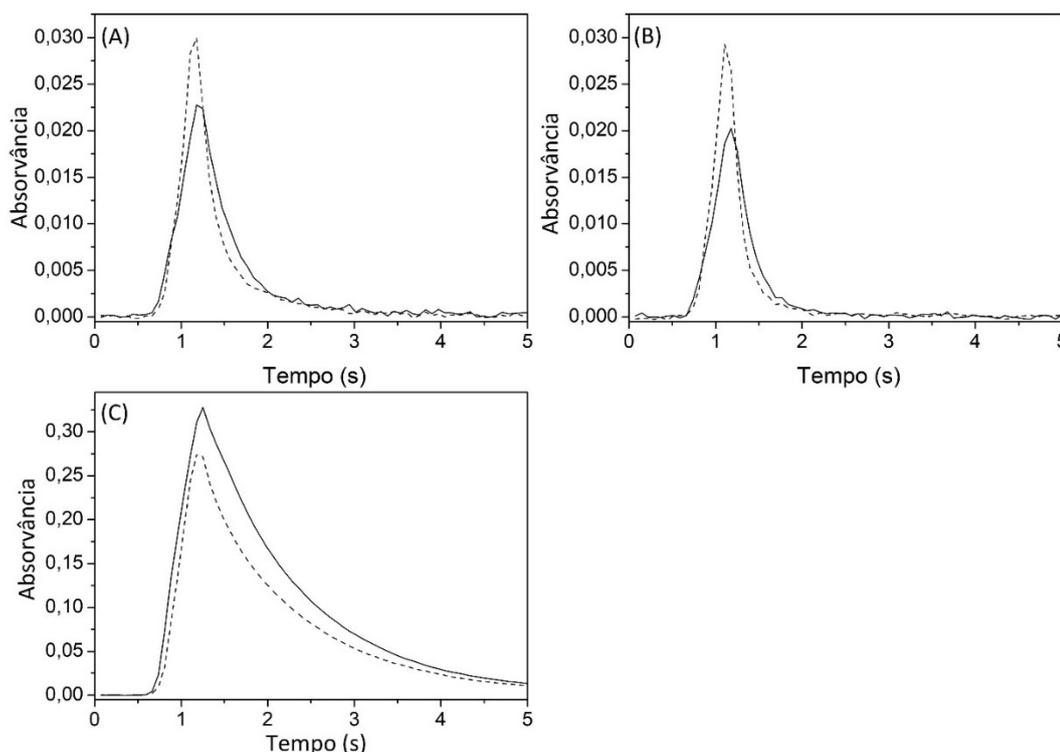
#### 4.2.2.3 Calibração, efeitos de matriz e figuras de mérito

Uma das maiores vantagens do método EIEB é que ele permite a transferência dos analitos da matriz orgânica complexa para uma matriz mais simples (extrato aquoso). Assim, em muitos casos, é possível utilizar soluções padrões aquosas para calibração (CALDAS et al., 2013; CASSELLA et al., 2018; FERNANDES et al., 2019; PEREIRA et al., 2013; ROBAINA et al., 2016; ROBAINA; BRUM; CASSELLA, 2012). No entanto, pequenas quantidades de matéria orgânica (incluindo o surfactante usado para preparar as emulsões) também podem ser transferidas para a fase aquosa. Deste modo, a composição final do extrato aquoso pode resultar em interferência da matriz durante a análise (FERNANDES et al., 2019; ROBAINA; BRUM; CASSELLA,

2012). Este efeito é mais comum na análise por F AAS, onde a presença do agente emulsificante nos extratos pode afetar o processo de nebulização (LEITE et al., 2018; PEREIRA et al., 2014; VINHAL et al., 2019). Entretanto, efeitos de matriz nas determinações de V e Ni em amostras de gasolina por GF AAS após a EIEB também foram relatados (SOUZA et al., 2019)

Assim, após a otimização do programa de temperatura, os sinais para os analitos no extrato aquoso e na solução padrão foram sobrepostos, a fim de avaliar possíveis efeitos da matriz. Como mostra a Figura 49, os sinais transientes para Co, Fe e Ni foram muito semelhantes, considerando as formas e perfil temporal, quando o extrato aquoso e a solução padrão foram comparados. Estes resultados indicam que a calibração externa contra padrões aquosos é uma alternativa viável.

Figura 49 – Sobreposição dos sinais transientes para  $42 \mu\text{g L}^{-1}$  de Co (A),  $900 \mu\text{g L}^{-1}$  de Fe (B) e  $720 \mu\text{g L}^{-1}$  de Ni (C) em solução padrão (linha segmentada) e no extrato aquoso obtido pelo método EIEB (linha contínua).  $T_p = 700 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_a = 2400 \text{ }^\circ\text{C}$ .



Fonte: Autora.

Outra maneira de avaliar possíveis efeitos de matriz é através da comparação das inclinações das curvas obtidas por diferentes estratégias de calibração. Deste modo, as curvas de calibração para Co, Fe e Ni foram construídas de três modos

diferentes: I) calibração externa contra soluções padrões preparadas com água ultrapura e acidificadas com 0,5% (v/v) de HNO<sub>3</sub>, II) em um meio contendo 40% (v/v) de Triton X-100 e 40% (v/v) de HNO<sub>3</sub>, que é a mesma composição da solução extratora (matrização) e III) pelo método de adição do analito, no qual concentrações conhecidas dos três analitos foram adicionadas ao extrato obtido após a aplicação do procedimento EIEB. A faixa de concentração utilizada foi de 0,014 a 0,07 mg L<sup>-1</sup> para Co, 0,3 a 1,5 mg L<sup>-1</sup> para Fe e 0,28 a 1,4 mg L<sup>-1</sup> para Ni. A Tabela 11 apresenta a comparação entre a inclinação das curvas para Co, Fe e Ni usando os três modos de calibração.

Tabela 11 – Comparação entre as inclinações das curvas obtidas para Co, Fe e Ni através de calibração externa, em um meio contendo 40% (v/v) de Triton X-100 e 40% (v/v) de HNO<sub>3</sub> (matrização) e pelo método de adição do analito, n = 3.

	<b>Co (s L mg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Fe (s L mg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Ni (s L mg<sup>-1</sup>)</b>
Calibração externa	0,9104 ± 0,017	0,0371 ± 0,001	0,4301 ± 0,007
Adição do analito	0,9048 ± 0,004	0,0378 ± 0,001	0,4275 ± 0,006
Matrização	0,8998 ± 0,003	0,0385 ± 0,001	0,4368 ± 0,005

Fonte: Autora.

A diferença entre as inclinações das curvas foi menor que 10% em todos os casos, confirmando que não há efeitos de matriz significativos (NATA, 2012). Deste modo, a calibração externa contra padrões aquosos foi selecionada para a quantificação de Co, Fe e Ni no extrato aquoso obtido no procedimento EIEB.

As figuras de mérito para o método proposto estão resumidas na Tabela 12. A linearidade do método foi avaliada a partir do coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) da reta ajustada ao modelo. Os valores de R<sup>2</sup> obtidos foram maiores que 0,99. Isto indica que mais de 99% da variabilidade dos dados é explicada pela regressão e confirma que o modelo é adequado. A ANOVA foi usada para verificar a significância da regressão através do Teste F (nível de confiança de 95%). Em todos os casos, os valores de F<sub>reg-calc</sub> foram maiores que F<sub>reg-tab</sub> e os valores de p foram menores que 0,05. Assim, as curvas apresentam significativa linearidade a um nível de confiança de 95%.

Os limites de detecção e quantificação foram calculados como três e dez vezes, respectivamente, o desvio padrão de 10 medidas do branco dividido pela inclinação das curvas de calibração. O branco analítico foi preparado de acordo com o procedimento EIEB, porém sem a adição da amostra asfáltica. Para o cálculo do LOD e LOQ em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , foram considerados a massa de amostra (0,08 g) utilizada no procedimento e o volume final da solução (2 mL).

A massa característica ( $m_0$ ) é definida como a massa do analito que produz uma PVSA de 0,0044 s. As massas características obtidas para os três analitos estão de acordo com as relatadas na literatura para Co ( $m_0 = 0,075$  ng; CP $\pm$ 1), Fe ( $m_0 = 2,053$  ng; CP $\pm$ 1) e Ni ( $m_0 = 0,030$  ng; CP $\pm$ 1), embora o número de pixels usados para calcular a PVSA não seja exatamente o mesmo (ADOLFO et al., 2019; RESANO et al., 2011).

A precisão do método proposto, expressa como desvio padrão relativo (RSD), foi calculada a partir de três medidas consecutivas ( $n = 3$ ) das soluções padrão e do extrato aquoso (PAIXÃO et al., 2019). Em todos os casos, os valores de RSD estão abaixo de 10%. Estes resultados mostram que a metodologia é adequada para determinação dos três analitos, considerando a abundância desses elementos em ambos os meios (AOAC, 2012).

Tabela 12 – Figuras de mérito para a determinação simultânea de Co, Fe e Ni em asfalto por HR-CS GF AAS com calibração contra padrões aquosos após extração induzida por quebra de emulsão.

Parâmetro	Co	Fe	Ni
Faixa linear ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	14 - 70	300 – 1500	280 - 1400
Sensibilidade ( $\text{s L mg}^{-1}$ )	0,9104	0,0371	0,4301
Intersecção	0,0021	0,0031	0,1780
R <sup>2</sup>	0,990	0,996	0,993
m <sub>0</sub> (ng)	0,096	2,372	0,205
LOD ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0,001	0,018	0,009
LOQ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0,003	0,060	0,027
LOD ( $\text{ng g}^{-1}$ )	0,025	0,450	0,225
LOQ ( $\text{ng g}^{-1}$ )	0,075	1,5	0,675
RSD (%) <sup>a</sup>	0,4 – 6,1	2,8 – 4,1	0,6 – 2,8
RSD (%) <sup>b</sup>	2,8 – 7,2	0,5 – 6,8	0,1 – 3,0
<b>Análise de variância<sup>c</sup></b>			
F <sub>reg-cal</sub>	920,98	554,32	374,63
P	<0,0001	<0,0001	<0,0001

<sup>a</sup> Solução padrão; <sup>b</sup> extrato aquoso; <sup>c</sup> F<sub>reg-tab</sub>=7,709.  
Fonte: Autora.

Devido à indisponibilidade de material de referência certificado para a amostra de asfalto, a exatidão do método proposto foi avaliada através do ensaio de adição e recuperação dos analitos (PEREIRA et al., 2014). Para este propósito, os extratos aquosos foram enriquecidos com concentrações conhecidas de Co, Fe e Ni. Os resultados são apresentados na Tabela 13. As recuperações variaram de 100 a 107% para Co, 103 a 109% para Fe e 95,5 a 98,9% para Ni. Esses valores são aceitáveis de acordo com a AOAC, pois estão dentro da faixa estabelecida de 80-110% para todos os analitos (AOAC, 2012). A validação do método também foi realizada através da comparação dos resultados obtidos pelo método de extração proposto com aqueles obtidos após a digestão ácida das amostras. Os resultados estão discutidos no item 4.2.2.4.

Tabela 13 – Adição e recuperação de Co, Fe e Ni no extrato aquoso obtido pelo método EIEB aplicado para a extração dos analitos de asfalto, n = 3.

<b>Adicionado</b>	<b>Resultado</b>	<b>Recuperação (%)</b>
<i>Co (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</i>		
0	11,40 $\pm$ 0,18	-
28	41,48 $\pm$ 0,12	107,4 $\pm$ 0,6
42	55,02 $\pm$ 1,45	103,9 $\pm$ 3,8
56	67,62 $\pm$ 0,31	100,4 $\pm$ 0,6
<i>Fe (<math>\text{mg L}^{-1}</math>)</i>		
0	0,20 $\pm$ 0,01	-
0,6	0,85 $\pm$ 0,01	109,0 $\pm$ 3,3
0,9	1,13 $\pm$ 0,01	103,5 $\pm$ 2,6
1,2	1,46 $\pm$ 0,01	105,3 $\pm$ 0,9
<i>Ni (<math>\text{mg L}^{-1}</math>)</i>		
0	0,42 $\pm$ 0,02	-
0,56	0,95 $\pm$ 0,01	95,5 $\pm$ 3,6
0,84	1,22 $\pm$ 0,02	96,0 $\pm$ 2,5
1,2	1,53 $\pm$ 0,01	98,9 $\pm$ 2,5

Fonte: Autora.

#### 4.2.2.4 Validação e aplicação

O método EIEB desenvolvido foi aplicado na extração de Co, Fe e Ni em três amostras de asfalto fornecidas pela Petrobras. O método proposto por HR-CS GF AAS foi aplicado na determinação das concentrações totais de Co, Fe e Ni nos extratos aquosos obtidos (Tabela 14). Para avaliar a exatidão da metodologia proposta, os resultados foram comparados com os obtidos pela digestão ácida das amostras (MW-AD). Neste caso, não foram observadas diferenças significativas ( $p > 0,05$ ) entre os dois métodos, demonstrando a eficiência da EIEB. Adicionalmente, os resultados também confirmam que a quantificação dos três analitos neste tipo de amostra pode ser feita simultaneamente e usando calibração contra padrões aquosos.

Tabela 14 – Resultados obtidos para determinação simultânea de Co, Fe e Ni em amostras asfálticas por HR-CS GF AAS após extração induzida por quebra de emulsão e após digestão das amostras, n = 3.

	Co (mg kg <sup>-1</sup> )	Fe (mg kg <sup>-1</sup> )	Ni (mg kg <sup>-1</sup> )
<i>EIEB</i>			
CAP-01	0,98 ± 0,03	11,77 ± 0,81	26,78 ± 0,26
CAP-02	1,32 ± 0,09	11,03 ± 0,06	31,47 ± 0,03
CAP-03	0,21 ± 0,01	4,26 ± 0,24	7,07 ± 0,21
<i>MW-AD</i>			
CAP-01	0,93 ± 0,05	11,25 ± 0,06	26,58 ± 0,40
CAP-02	1,69 ± 0,03	11,57 ± 0,40	31,98 ± 0,13
CAP-03	0,24 ± 0,03	4,85 ± 0,31	7,33 ± 0,02

Fonte: Autora.

#### 4.3 EXTRAÇÃO INDUZIDA POR QUEBRA DE EMULSÃO PARA DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE Ba, Co, Fe e Ni EM OLEAGINOSAS POR HR-CS GF AAS

##### 4.3.1 Homogeneidade da amostra e experimentos iniciais

A eficiência dos procedimentos de extração sólido-líquido depende de muitas variáveis. Dentre elas, o tamanho das partículas é um dos fatores mais importantes que afetam a precisão e a exatidão dos resultados (JÚNIOR et al., 2006). O tamanho de partícula pequeno facilita a extração total do metal e supera o problema relacionado à não homogeneidade quando o analito não está uniformemente distribuído no material sólido (CAPELO; MADURO; VILHENA, 2005). Assim, na tentativa de se obter um pó fino que pudesse ser utilizado no processo de extração sólido-líquido, aproximadamente 50 g de castanha-do-pará foram moídos em um moedor de alimentos com lâminas plásticas (para evitar contaminação). Porém, as partículas obtidas se aglomeram rapidamente, dificultando sua passagem pelos poros de uma peneira.

Para reduzir e homogeneizar o tamanho das partículas de oleaginosas, Elik, Altunay e Gürkan (2017) trituraram cerca de 10 g de amostra e, então, utilizaram um

almofariz e pistilo para pulverizar completamente o sólido. Deste modo, o mesmo procedimento foi testado no presente estudo. No entanto, foi observada a liberação parcial do óleo, o que contribuiu ainda mais para a aglomeração das partículas sólidas. Assim, o pré-tratamento da amostra foi realizado conforme descrito por Wuilloud, Kannamkumarath e Caruso (2004). Para isso, outra porção de amostra foi seca a 60°C durante a noite e posteriormente moída, mas o problema ainda persistiu. Testou-se também aumentar a temperatura e o tempo de secagem, porém foi observado uma grande perda de óleo durante esta etapa. Outra tentativa consistiu em congelar a amostra durante a noite para posterior moagem, porém sem sucesso.

Os melhores resultados foram obtidos quando apenas 4 g da amostra foram triturados no moedor de alimentos por cerca de 20 s. Neste caso, foi obtido um pó fino, embora a maior parte da amostra tenha permanecido na forma de pedaços grandes. A amostra foi peneirada e as partículas pequenas foram coletadas. A desvantagem desse procedimento foi que apenas uma pequena fração da amostra pôde ser moída a cada vez, o que tornou o procedimento tedioso. Além disso, foi observado que após alguns minutos ocorreu uma perda de óleo. Portanto, o pó da amostra precisou ser preparado e usado imediatamente para evitar a aglomeração das partículas.

A amostra moída foi submetida à digestão ácida assistida por micro-ondas para determinação da concentração total dos analitos. O procedimento foi repetido três vezes e as soluções obtidas foram empregadas para determinação de Ba, Co, Fe e Ni por HR-CS GF AAS. Como resultado, foi obtido uma baixa precisão (expressa como desvio padrão relativo, RSD) para os quatro elementos, sendo 28,6% para Ba, 46,4% para Co, 26,3% para Fe e 18,6% para Ni, indicando um erro associado a representatividade da amostra. Neste caso, nenhum parâmetro quantitativo pôde ser usado para avaliar as condições do procedimento de extração sólido-líquido empregando a amostra moída. No entanto, apesar desta dificuldade, foram realizados testes preliminares considerando apenas uma avaliação qualitativa. Para este propósito, uma massa adequada de amostra (0,8, 1,0, 1,2 e 1,4 g) foi misturada com hexano (0 e 3 mL) e 4 mL de solução extratora contendo 15% (v/v) de HNO<sub>3</sub> e 3% (m/v) de Triton X- 100. Após vigorosa agitação manual, as emulsões formadas foram aquecidas (90°C) e/ou centrifugadas (5 min a 4000 rpm) para separar as fases. A partir dos resultados, alguns pontos puderam ser destacados:

- I) Quanto maior a quantidade de amostra, maior foi a retenção da solução extratora pelas partículas sólidas, diminuindo o volume da solução aquosa coletada. Quando 1,4 g da amostra foram usadas, apenas cerca de 2 mL do extrato aquoso foram recuperados. Deste modo, uma massa de 0,8 g de amostra foi selecionada para os experimentos futuros.
- II) O aquecimento da amostra por um tempo superior a 10 minutos levou à formação de um creme espumoso, impedindo a separação das fases mesmo após a centrifugação.
- III) Os melhores resultados, considerando a formação da suspensão e a separação das fases, foram obtidos com a adição de hexano (3 mL). Neste caso, após o aquecimento (4 min a 90 °C) e centrifugação (10 min a 5000 rpm), foram separadas quatro fases: uma fase oleosa superior, uma camada de creme, uma fase aquosa e o sólido remanescente no fundo do frasco.

Solventes orgânicos, tais como hexano (LOPES et al., 2016), clorofórmio/metanol (GÓMEZ-ARIZA; ARIAS-BORREGO; GARCÍA-BARRERA, 2006; NAOZUKA; MARANA; OLIVEIRA, 2010; NAOZUKA; OLIVEIRA, 2007) e éter de petróleo (WELNA; SZYMCZYCHA-MADEJA, 2014) têm sido usados para remover a fração lipídica de oleaginosas antes da aplicação de procedimentos de extração de metais. Assim, os melhores resultados obtidos com a adição de hexano podem ser atribuídos a extração do óleo das partículas sólidas, levando a formação de uma emulsão O/A com as partículas suspensas. Adicionalmente, a liberação do óleo também contribui para a formação de uma emulsão mais estável. Com base nesses fatores, concluiu-se que seria necessário extrair o óleo da amostra. No entanto, devido à toxicidade do hexano, seu uso deve ser evitado. Assim, cerca de 100 g de amostra foram triturados em um moedor de alimentos até que todo o óleo fosse liberado e as partículas finamente moídas, resultando em uma pasta fina.

Três alíquotas da amostra na forma de pasta foram submetidas à digestão ácida. As soluções obtidas foram então analisadas por HR-CS GF AAS. Como resultado, foi obtida uma maior precisão, sendo 13,8% para Ba, 3,0% para Co, 4,4% para Fe e 11,4% para Ni. Assim, a pasta da amostra foi empregada para otimizar o procedimento de extração induzida por quebra de emulsão S/O/A. As concentrações totais determinadas foram utilizadas como referência para avaliar a eficiência do método de extração.

### 4.3.2 Avaliação das condições de extração

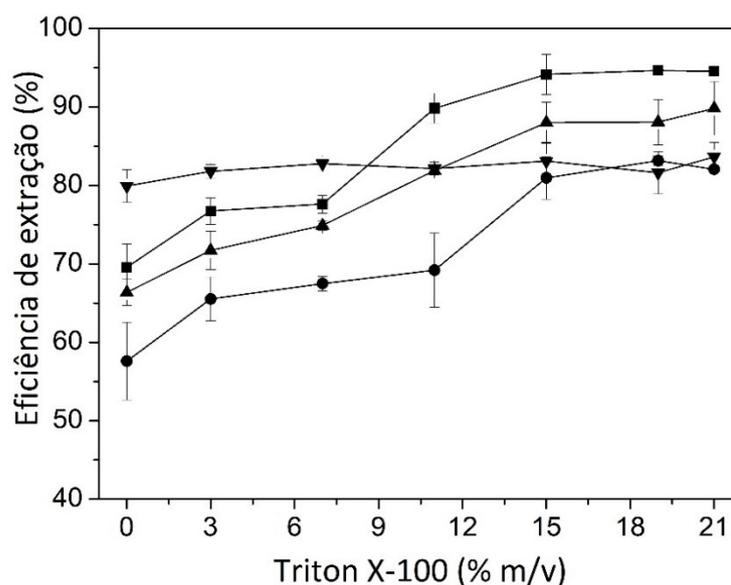
Originalmente, o procedimento EIEB foi desenvolvido para extrair metais de amostras oleosas líquidas através da mistura da amostra com um surfactante em solução de ácido nítrico (MDLULI; NOMNGONGO; MKETO, 2020). A dispersão das gotículas finas do líquido (óleo ou solução extratora) no outro líquido imiscível leva à formação de uma emulsão, que é quebrada por aquecimento ou centrifugação para coletar os analitos extraídos (CASSELLA et al., 2018). Neste estudo, foi investigada a formação de uma emulsão S/O/A pela mistura da pasta da amostra de oleaginosa com uma solução extratora contendo HNO<sub>3</sub> e Triton X-100. Com base nos experimentos preliminares (item 4.3.1), o volume da solução e a massa de amostra foram fixados em 4 mL e 0,8 g, respectivamente. As condições de extração foram avaliadas com base na influência das seguintes variáveis: I) concentração de Triton X-100 (% m/v), II) concentração de HNO<sub>3</sub> (% v/v) e III) influência de aquecimento.

#### 4.3.2.1 Concentração de Triton X-100 na solução extratora

A moagem completa da amostra leva à formação de uma pasta viscosa composta de óleo coalescido e outros componentes da oleaginosa. As partículas de castanha podem atuar como partículas de Pickering devido ao seu alto teor de proteína (TURAN; CAPANOGLU; ALTAY, 2015). As proteínas atuam como um surfactante natural devido a sua natureza anfifílica, produzindo uma emulsão de Pickering (QAMAR et al., 2020). De fato, quando 0,8 g da amostra foram misturados com 4 mL de uma solução extratora contendo 15% (v/v) de HNO<sub>3</sub>, a formação da emulsão de Pickering foi instantânea. No entanto, após alguns segundos, as fases começaram a se separar, indicando uma fraca estabilidade da emulsão. Embora as proteínas de oleaginosas tenham uma alta capacidade emulsionante, a estabilidade da emulsão depende de muitos fatores, como pH, temperatura, concentração de proteína, proporção entre as fases e outros (QAMAR et al., 2020; TURAN; CAPANOGLU; ALTAY, 2015). Em pH muito ácido, as proteínas sofrem desnaturação. Assim, a instabilidade da emulsão obtida pode ser atribuída à modificação na estrutura das proteínas. Para contornar essa situação, a concentração de Triton X-100 na solução extratora (volume total de 4 mL) foi avaliada em 3, 7, 11, 15, 19 e 21% (m/v).

A massa da amostra e a concentração de ácido foram mantidas em 0,8 g e 15% (v/v), respectivamente. A amostra emulsionada foi aquecida por 4 min a 90 °C e então centrifugada por 10 min a 5000 rpm para completar a separação de fases. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 50.

Figura 50 – Influência da concentração de Triton X-100 na solução extratora aquosa empregada para a extração de Ba (▼), Co (▲), Fe (●) e Ni (■) de oleaginosas pelo método EIEB, n = 3. HNO<sub>3</sub> = 15% (v/v).



Fonte: Autora.

Em geral, Co, Fe e Ni apresentam comportamento semelhante, ou seja, a eficiência de extração para os três analitos aumentou até 15% (m/v) de Triton X-100, permanecendo constante em concentrações maiores. Por outro lado, a concentração do surfactante não influenciou na eficiência de extração do Ba, uma vez que não foi observada diferença significativa em toda a faixa avaliada. Assim, a concentração de Triton X-100 foi fixada em 15% (m/v) para experimentos posteriores.

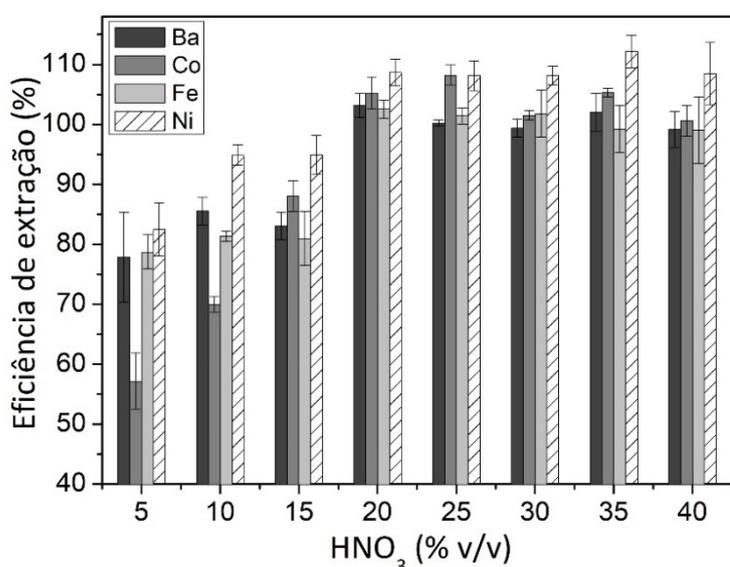
Vale ressaltar que os testes preliminares realizados com a amostra moída mostraram que o hexano ajudou na formação do sistema emulsionado. Assim, a adição de solvente (3 mL) também foi avaliada para a pasta de amostra. No entanto, nenhum efeito positivo foi observado. A única função do hexano era extrair o óleo no caso da amostra moída, o que não foi necessário para a amostra em forma de pasta, evitando assim o uso de solventes orgânicos tóxicos.

#### 4.3.2.2 Concentração de HNO<sub>3</sub> na solução extratora

Em matrizes orgânicas, os metais podem estar na forma de íons livres ou ligados a moléculas orgânicas. No caso de oleaginosas, tem sido demonstrado que os cátions metálicos estão associados principalmente as frações proteicas destas espécies (MOREDA-PIÑEIRO et al., 2020; NAOZUKA; OLIVEIRA, 2007). No entanto, alguns autores também têm relatado uma alta porcentagem de metais ligados à fração lipídica das oleaginosas (WELNA; KLIMPEL; ZYRNICKI, 2008). Assim, a concentração de HNO<sub>3</sub> na solução extratora desempenha um papel importante no método proposto, uma vez que os íons H<sup>+</sup> são os responsáveis pelo deslocamento dos analitos das estruturas orgânicas, permitindo sua transferência para a fase aquosa.

A concentração de HNO<sub>3</sub> foi avaliada na faixa de 5 a 40% (v/v) com intervalos de 5% (Figura 51). Em geral, a eficiência de extração para Ba, Co, Fe e Ni aumentou com o aumento da concentração de HNO<sub>3</sub>. Em 20% (v/v) de HNO<sub>3</sub>, a quantidade total dos quatro analitos foi extraída para a fase aquosa. Nesse caso, as recuperações de extração foram 103,2, 105,2, 105,5 e 108,6% para Ba, Co, Fe e Ni, respectivamente.

Figura 51 – Influência da concentração de HNO<sub>3</sub> na solução extratora aquosa empregada para a extração de Ba, Co, Fe e Ni de oleaginosas pelo método EIEB, n = 3. Triton X-100 = 15% (m/v).



Fonte: Autora.

#### 4.3.2.3 Aquecimento

A composição da solução extratora (20% v/v de HNO<sub>3</sub> e 15% m/v de Triton X-100) forneceu uma alta eficiência de extração quando a amostra emulsionada foi aquecida por 4 min seguido de centrifugação. No entanto, a quebra da emulsão sem aquecimento também foi avaliada. Neste caso, quatro fases separadas foram obtidas quando a amostra foi centrifugada (sem aquecimento): I) a fase oleosa superior, II) uma camada de creme contendo as proteínas insolúveis, III) uma fase aquosa contendo os analitos extraídos, e IV) resíduo sólido na fase inferior. Estes resultados indicaram que a temperatura não era necessária para quebrar a emulsão. Porém, sem aquecimento, a capacidade de extração dos analitos diminuiu de 100 para 31,3% para Ba, 39,1% para Co, 17,3% para Fe e 41,9% para Ni, o que significa que a temperatura desempenha um papel importante no procedimento de extração. Provavelmente, as frações proteicas foram suscetíveis à desnaturação térmica a 90 °C, o que pode levar ao rompimento dos sítios de ligação dos metais, liberando os analitos para a fase aquosa (BARNETT; SCANLAN; BLINDAUER, 2012). Assim, o tempo de aquecimento foi mantido em 4 min para atingir a maior eficiência de extração para os quatro analitos. Todo o procedimento EIEB demorou apenas cerca de 14 minutos.

#### 4.3.3 Determinação simultânea de Ba, Co, Fe e Ni

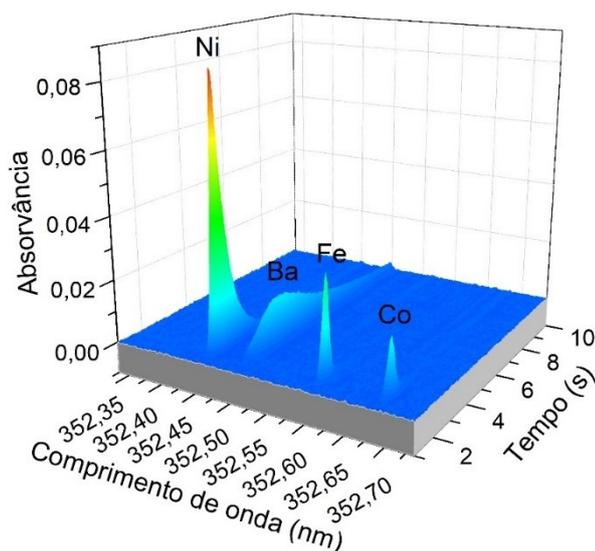
##### 4.3.3.1 Escolha dos comprimentos de onda

As mesmas linhas de Co (352,685 nm), Fe (352,604 nm) e Ni (352,454 nm) usadas para a quantificação destes elementos em asfalto foram selecionadas para a determinação simultânea dos três analitos em oleaginosas. Essas linhas de Co, Fe e Ni são, respectivamente, cerca de 22, 870 e 5,3 vezes menos sensíveis que suas linhas primárias. A razão da sensibilidade das linhas de Co, Fe e Ni corresponde, aproximadamente, à concentração esperada dos analitos nas amostras, tornando-as adequadas para a medida.

O extrato aquoso obtido pelo procedimento EIEB foi analisado e, além dos picos esperados para Co, Fe e Ni, foi observado outro pico em 352,497 nm na janela espectral avaliada (entre 352,3165 a 352,7178 nm). Este pico foi atribuído a Ba pelo software do instrumento. Esta linha de Ba tem uma sensibilidade muito baixa, o que

combina bem com a abundância esperada desse elemento na castanha-do-pará. Quando esta linha foi selecionada, o intervalo espectral observado foi de 352,3338 a 352,7348 nm, permitindo monitorar simultaneamente as linhas atômicas dos quatro analitos (Figura 52).

Figura 52 – Espectro resolvido no tempo na região espectral entre 352,3338 e 352,7348 nm para 20  $\mu\text{L}$  do extrato aquoso obtido após a aplicação do método EIEB para a amostra CAP-01.  $T_p = 1000\text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_a = 2700\text{ }^\circ\text{C}$ .

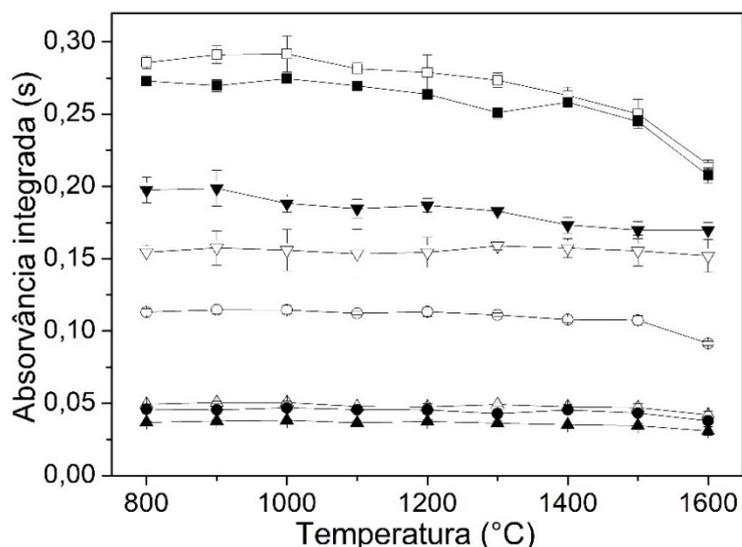


Fonte: Autora.

#### 4.3.3.2 Otimização do programa de temperatura

As curvas de pirólise e atomização foram obtidas usando o extrato aquoso obtido pelo procedimento EIEB e uma solução padrão contendo  $30\text{ mg L}^{-1}$  de Ba,  $30\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$  de Co,  $2,4\text{ mg L}^{-1}$  de Fe e  $100\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$  de Ni. Como os quatro analitos são elementos refratários, a temperatura de atomização foi inicialmente fixada em  $2600\text{ }^\circ\text{C}$  e a temperatura de pirólise foi avaliada na faixa de  $800$  a  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ , com um tempo de permanência de  $10\text{ s}$ . Os resultados são mostrados na Figura 53. O uso de modificador químico não foi necessário devido à estabilidade térmica dos analitos.

Figura 53 – Curva de pirólise ( $T_a = 2600\text{ }^\circ\text{C}$ ) para Ba ( $\blacktriangledown$ ), Co ( $\blacktriangle$ ), Fe ( $\bullet$ ) e Ni ( $\blacksquare$ ) para uma solução padrão aquosa contendo  $30\text{ mg L}^{-1}$  de Ba,  $30\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$  de Co,  $2,4\text{ mg L}^{-1}$  de Fe e  $100\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$  de Ni (símbolos abertos) e para o extrato aquoso obtido pelo método EIEB (símbolos fechados),  $n = 3$ .



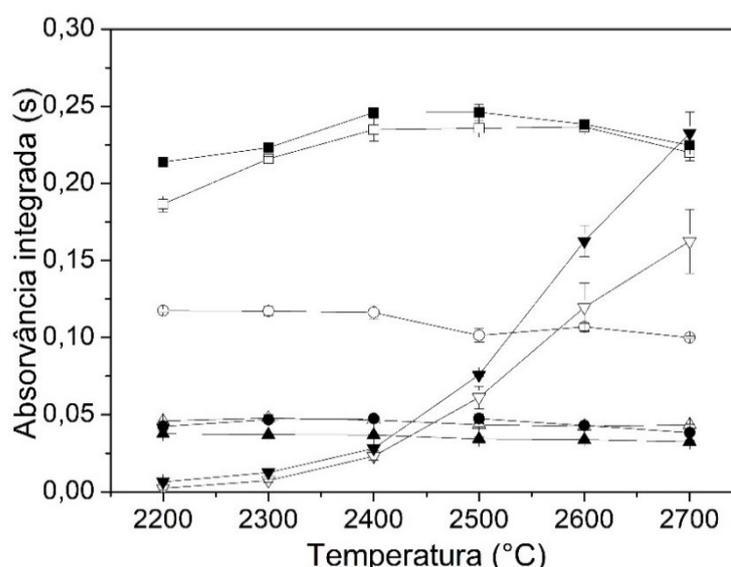
Fonte: Autora.

Em geral, os perfis das curvas de pirólise obtidos para os quatro analitos tanto no extrato aquoso quanto na solução padrão foram muito semelhantes. Na solução padrão, os sinais de absorvância permaneceram constantes até  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  para Ba,  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  para Co,  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  para Fe e  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  para Ni. No extrato aquoso, não foram observadas diferenças significativas ( $p > 0,05$ ) entre os sinais obtidos nas faixas de temperatura de  $800$  a  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $800$  a  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $800$  a  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  e de  $800$  a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  para Ba, Co, Fe e Ni, respectivamente. Assim, a temperatura de pirólise foi fixada em  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  para garantir a eliminação completa da matriz da amostra durante esta etapa.

A temperatura de atomização foi avaliada na faixa de  $2200$  a  $2700\text{ }^\circ\text{C}$ , com tempo de permanência de  $10\text{ s}$ . As curvas de atomização (Figura 54) obtidas para o extrato aquoso e solução padrão apresentaram comportamento semelhante para os quatro analitos. No entanto, Co, Fe e Ni apresentaram comportamento ligeiramente diferente entre si e diferiram significativamente de Ba. Os maiores valores de absorvância para Co e Ni foram observados em temperaturas de atomização entre  $2200$  a  $2400\text{ }^\circ\text{C}$  para Co e  $2400$  a  $2600\text{ }^\circ\text{C}$  para Ni, em ambos os meios. Para Fe no extrato aquoso, as maiores absorvâncias foram obtidas na faixa de temperatura de atomização de  $2300$  a  $2500\text{ }^\circ\text{C}$ , enquanto na solução padrão, Fe apresentou os valores máximos de absorvância em temperaturas de atomização entre  $2200$  a  $2400\text{ }^\circ\text{C}$ . Por outro lado, o Ba apresentou um comportamento diferente dos demais, ou seja,

os valores de absorvância aumentaram significativamente até 2700 °C para o extrato aquoso e solução padrão. Assim, esta temperatura foi a melhor escolha para a atomização, pois apenas uma pequena perda de sensibilidade foi observada para Co, Fe e Ni em 2700 °C, o que não causa problemas considerando a concentração dos analitos na amostra. No entanto, se uma temperatura de atomização mais baixa for selecionada, a diminuição da sensibilidade para Ba pode ser significativa.

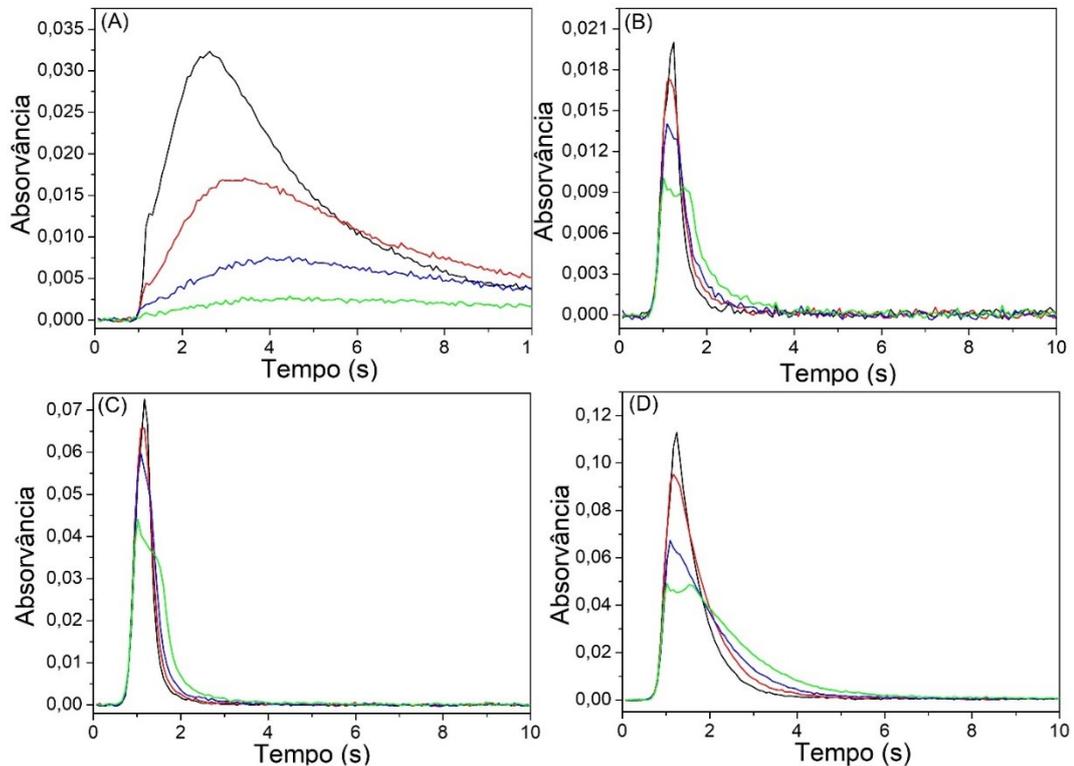
Figura 54 – Curva de atomização ( $T_p = 1000$  °C) para Ba (▼), Co (▲), Fe (●) e Ni (■) para uma solução padrão aquosa contendo  $30 \text{ mg L}^{-1}$  de Ba,  $30 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  de Co,  $2,4 \text{ mg L}^{-1}$  de Fe e  $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  de Ni (símbolos abertos) e para o extrato aquoso obtido pelo método EIEB (símbolos fechados),  $n = 3$ .



Fonte: Autora.

Além dos valores de absorvância, o perfil dos sinais (Figura 55) também foi avaliado. Embora os maiores valores de absorvância para Co e Fe tenham sido obtidos em 2400 °C, os sinais desses analitos não foram bem definidos até 2500 °C para Co e 2400 °C para Fe. O mesmo foi observado para o sinal de Ni até 2500 °C. Acima de 2500 °C, os sinais transientes para os três analitos foram mais simétricos. Para Ba, até 2600 °C, o sinal tinha um pico em forma de cauda. Em 2700 °C, embora o sinal de Ba ainda tivesse um perfil ligeiramente caudal, este efeito foi muito menos pronunciado.

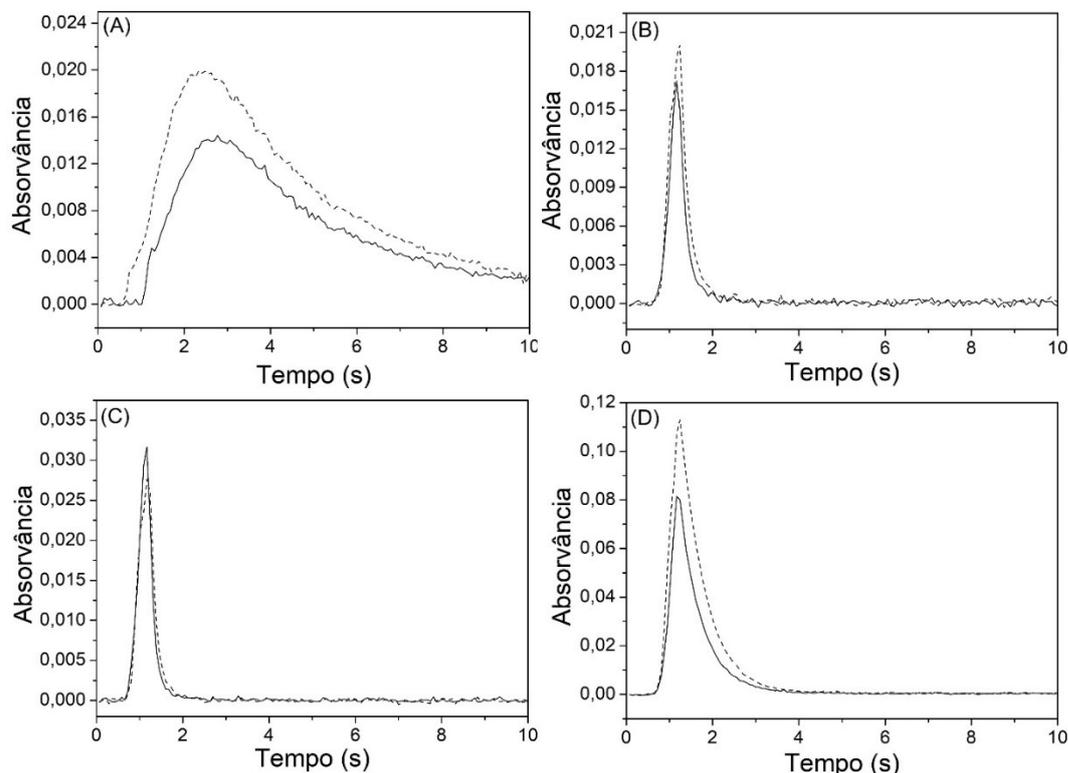
Figura 55 – Sobreposição dos sinais transientes para Ba (A), Co (B), Fe (C) e Ni (D) no extrato aquoso obtido pelo procedimento EIEB usando  $T_a = 2400\text{ }^\circ\text{C}$  (—),  $2500\text{ }^\circ\text{C}$  (—),  $2600\text{ }^\circ\text{C}$  (—) e  $2700\text{ }^\circ\text{C}$  (—).



Fonte: Autora.

Os sinais transientes obtidos em  $2700\text{ }^\circ\text{C}$  para os analitos no extrato aquoso e na solução padrão também foram sobrepostos (Figura 56) para comparar suas formas e perfil temporal. Os sinais dos quatro analitos no extrato aquoso foram muito semelhantes aos obtidos na solução padrão, indicando que esta temperatura é adequada para a atomização de Ba, Co, Fe e Ni. Assim, uma temperatura de atomização de  $2700\text{ }^\circ\text{C}$  foi selecionada com base nos valores de absorvância integrada e no perfil dos sinais dos quatro analitos. Estes resultados também sugerem que a calibração contra padrões aquosos pode ser usada.

Figura 56 – Sobreposição dos sinais transientes para 30 mg L<sup>-1</sup> de Ba (A), 30 µg L<sup>-1</sup> de Co (B), 2,4 mg L<sup>-1</sup> de Fe (C) e 100 µg L<sup>-1</sup> de Ni (D) em solução padrão (linha segmentada) e no extrato aquoso obtido pelo procedimento EIEB (linha contínua). T<sub>p</sub> = 1000 °C e T<sub>a</sub> = 2700 °C.



Fonte: Autora.

#### 4.3.3.3 Calibração, efeitos de matriz e figuras de mérito

Três estratégias analíticas foram utilizadas para construir as curvas de calibração para os quatro analitos, a fim de avaliar os efeitos da matriz. Portanto, as curvas de calibração foram obtidas usando um branco e cinco soluções padrões (concentrações variando de 30 a 150 mg L<sup>-1</sup> para Ba, 10 a 50 µg L<sup>-1</sup> para Co, 0,8 a 4 mg L<sup>-1</sup> para Fe e de 50 a 250 µg L<sup>-1</sup> para Ni) preparadas em água ultrapura acidificada com HNO<sub>3</sub> 0,5% (v/v) e em um meio contendo HNO<sub>3</sub> 20% (v/v) e Triton X-100 15% (m/v) (matrização), que é a composição da solução extratora em condições otimizadas. Adicionalmente, as curvas também foram obtidas pelo método de adição do analito, no qual concentrações conhecidas de Ba, Co, Fe e Ni foram adicionadas no extrato obtido após a aplicação do procedimento EIEB. A Tabela 15 apresenta a comparação entre as inclinações das curvas para Ba, Co, Fe e Ni usando os três modos de calibração.

Tabela 15 – Comparação entre as inclinações das curvas obtidas para Ba, Co, Fe e Ni através de calibração externa, em um meio contendo 15% (m/v) de Triton X-100 e 20% (v/v) de HNO<sub>3</sub> (matrização) e pelo método de adição do analito, n = 3.

	<b>Externa</b>	<b>Matrização</b>	<b>Adição do analito</b>
Ba (s L mg <sup>-1</sup> )	0,0042 ± 0,0001	0,0046 ± 0,0001	0,0038 ± 0,0002
Co (s L µg <sup>-1</sup> )	0,0011 ± 0,0001	0,0010 ± 0,0001	0,0012 ± 0,0001
Fe (s L mg <sup>-1</sup> )	0,0343 ± 0,0014	0,0309 ± 0,0044	0,0315 ± 0,0098
Ni (s L µg <sup>-1</sup> )	0,0017 ± 0,0001	0,0018 ± 0,0001	0,0017 ± 0,0001

Fonte: Autora.

A diferença entre as inclinações dos três procedimentos de calibração foi inferior a 10% para todos os analitos, o que significa que não houve efeitos de matriz a serem superados (NATA, 2012). Deste modo, a calibração com padrões aquosos pode ser utilizada.

As figuras de mérito do método são apresentadas na Tabela 16. De acordo com a análise de variância, as curvas apresentaram significativa linearidade ( $F_{\text{reg-calc}} > F_{\text{reg-tab}}$ ,  $p < 0,05$ ) a um nível de confiança de 95%. Os Limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) foram calculados como três e dez vezes, respectivamente, o desvio padrão de dez medidas do branco analítico dividido pela inclinação das curvas de calibração para todos os analitos. A massa característica ( $m_0$ ), que é a massa do analito que resulta em uma absorvância integrada de 0,0044 s, foi calculada como a razão entre 0,0044 e a inclinação das curvas analíticas, considerando um volume de amostra de 20 µL (WELZ et al., 2005). Os valores de  $m_0$  obtidos para Co, Fe e Ni são consistentes com os valores relatados anteriormente (RESANO et al., 2011).

A precisão do método proposto, expressa como desvio padrão relativo (RSD), foi calculada a partir de três medidas consecutivas (n = 3) das soluções padrão e do extrato aquoso. Em todos os casos, os valores de RSD estão abaixo de 10%. Estes resultados mostram que a metodologia é adequada para a determinação dos quatro analitos, considerando a abundância desses elementos em ambos os meios (AOAC, 2012).

Tabela 16 – Figuras de mérito para a determinação simultânea de Ba, Co, Fe e Ni em oleaginosas por HR-CS GF AAS com calibração contra padrões aquosos após extração induzida por quebra de emulsão.

Parâmetro	Ba	Co	Fe	Ni
Faixa linear ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	30 – 150 <sup>a</sup>	10 – 50	0,8 – 4 <sup>a</sup>	50 – 250
Sensibilidade ( $\text{s L } \mu\text{g}^{-1}$ )	0,0042 <sup>b</sup>	0,0011	0,0343 <sup>b</sup>	0,0017
Intersecção	0,0319	0,0039	0,0080	0,0339
R <sup>2</sup>	0,997	0,996	0,994	0,992
m <sub>0</sub> (ng)	20,98	0,078	2,566	0,050
LOD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	3,819 <sup>a</sup>	2,274	0,095 <sup>a</sup>	2,138
LOQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	11,46 <sup>a</sup>	7,421	0,285 <sup>a</sup>	6,414
LOD ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	19,09	0,012	0,474	0,011
LOQ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	57,30	0,037	1,423	0,032
RSD (%) <sup>c</sup>	1,6 – 3,8	2,2 – 6,3	1,5 – 4,5	0,1 – 3,3
RSD (%) <sup>d</sup>	3,1 – 4,2	1,5 – 8,0	1,6 – 6,6	0,4 – 6,1
<b>Análise de variância<sup>e</sup></b>				
F <sub>reg-cal</sub>	605,55	542,15	349,49	253,27
P	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001

<sup>a</sup> mg L<sup>-1</sup>; <sup>b</sup> s L mg<sup>-1</sup>; <sup>c</sup> solução padrão; <sup>d</sup> extrato aquoso; <sup>e</sup> F<sub>reg-tab</sub>=7,709.  
Fonte: Autora.

A exatidão do método foi avaliada por meio de testes de adição e recuperação de Ba, Co, Fe e Ni. Os testes de recuperação foram realizados com extratos aquosos enriquecidos em três níveis de concentração para cada analito. A Tabela 17 mostra os resultados obtidos. As recuperações dos analitos foram consideradas satisfatórias de acordo com a AOAC (critérios de aceitação 80–110%) (AOAC, 2012). A exatidão do método também foi avaliada através da comparação dos resultados obtidos pelo método EIEB com aqueles obtidos após a digestão ácida das amostras (item 4.3.3.4). O uso de material de referência certificado não foi possível devido à falta deste material para a análise de metais em oleaginosas.

Tabela 17– Adição e recuperação de Ba, Co, Fe e Ni no extrato aquoso obtido pelo método EIEB aplicado para a extração dos analitos de oleaginosas, n = 3.

<b>Adicionado</b>	<b>Resultado</b>	<b>Recuperação (%)</b>
<i>Ba (mg L<sup>-1</sup>)</i>		
0	33,19 ± 1,85	-
15	46,47 ± 3,12	96,4 ± 6,5
30	61,27 ± 1,66	97,0 ± 2,6
45	73,74 ± 2,90	94,3 ± 3,7
<i>Co (µg L<sup>-1</sup>)</i>		
0	22,77 ± 2,12	-
10	31,42 ± 0,93	97,4 ± 2,9
20	44,16 ± 0,24	104,5 ± 0,6
30	54,37 ± 0,22	104,0 ± 0,4
<i>Fe (mg L<sup>-1</sup>)</i>		
0	0,91 ± 0,03	-
0,4	1,31 ± 0,06	99,4 ± 4,7
0,8	1,64 ± 0,06	95,5 ± 3,2
1,2	2,03 ± 0,01	96,0 ± 0,4
<i>Ni (µg L<sup>-1</sup>)</i>		
0	99,14 ± 1,36	-
50	139,40 ± 4,16	93,5 ± 2,8
100	201,60 ± 2,69	101,2 ± 1,4
150	239,56 ± 3,13	96,2 ± 1,3

Fonte: Autora.

#### 4.3.3.4 Validação e aplicação

O método desenvolvido, baseado na quebra da emulsão S/O/A, foi aplicado na extração de Ba, Co, Fe e Ni em quatro tipos de oleaginosas (castanha-do-pará, castanha de caju, avelã e nozes) e amendoim. Os quatro analitos foram determinados simultaneamente nos extratos aquosos obtidos usando o método proposto por HR-CS GF AAS. Para fins de validação, os resultados (Tabela 18) foram comparados aos

obtidos após a digestão ácida das amostras (MW-AD). A metodologia proposta por EIEB apresentou uma boa exatidão, uma vez que não foram observadas diferenças significativas ( $p > 0,05$ ) entre os dois métodos. Esses resultados mostraram a eficiência do método de extração para transferir quantitativamente os analitos da matriz sólida para a fase aquosa.

Tabela 18 – Resultados obtidos para determinação simultânea de Ba, Co, Fe e Ni em oleaginosas por HR-CS GF AAS após extração induzida por quebra de emulsão e após digestão das amostras,  $n = 3$ .

	Ba (mg kg <sup>-1</sup> )	Co (mg kg <sup>-1</sup> )	Fe (mg kg <sup>-1</sup> )	Ni (mg kg <sup>-1</sup> )
<i>EIEB</i>				
Castanha-do-pará	824 ± 25	0,58 ± 0,05	22,51 ± 0,64	2,49 ± 0,07
Castanha de caju	ND	ND	55,46 ± 3,68	3,99 ± 0,24
Avelã	ND	0,08 ± 0,001	19,69 ± 1,28	1,07 ± 0,00
Amendoim	ND	ND	8,90 ± 0,14	0,82 ± 0,02
Nozes	1,76 ± 0,02	0,53 ± 0,01	9,71 ± 0,50	3,63 ± 0,05
<i>MW-AD</i>				
Castanha-do-pará	816 ± 112	0,56 ± 0,02	21,34 ± 0,93	2,37 ± 0,27
Castanha de caju	ND	ND	53,23 ± 0,37	4,02 ± 0,09
Avelã	<1,15	0,08 ± 0,00	18,84 ± 1,12	1,02 ± 0,17
Amendoim	<1,15	ND	8,10 ± 0,54	0,85 ± 0,07
Nozes	1,85 ± 0,07	0,51 ± 0,02	10,0 ± 0,75	3,37 ± 0,33

ND = não detectado.

Fonte: Autora.

Entre o grupo de oleaginosas comestíveis, a castanha-do-pará possui o maior teor de Ba, enquanto a quantidade desse elemento nas demais espécies de oleaginosas é menor. De fato, a maior concentração de Ba (824 mg kg<sup>-1</sup>) determinada neste trabalho foi encontrada na castanha-do-pará, o que está de acordo com os resultados da literatura. Segundo Gonçalves e colaboradores (2009), a concentração de Ba em castanha-do-pará variou de 860 a 2084 mg kg<sup>-1</sup> quando as amostras foram digeridas e analisadas por GF AAS. Por outro lado, menores concentrações desse elemento também foram relatadas. Welna, Klimpel e Zyrnicki (2008) encontraram 66,2

mg kg<sup>-1</sup> de Ba neste tipo de amostra. Da mesma forma, castanhas-do-pará cultivadas em quatro regiões apresentaram grande variabilidade na concentração de Ba entre as amostras (96 a 1990 mg kg<sup>-1</sup>) (PAREKH et al., 2008).

A quantidade de Ba encontrada na amostra de nozes analisada neste estudo foi superior a relatada por Moreda-Piñeiro e colaboradores (2016). No entanto, embora o método de extração tenha sido eficiente para transferir este analito para a fase aquosa, a baixa quantidade de Ba na amostra limitou a determinação simultânea deste analito. Portanto, neste caso específico, a linha primária de Ba precisou ser usada para a determinação. Adicionalmente, alguns autores encontraram 0,72 e 0,06 mg kg<sup>-1</sup> de Ba em castanha de caju (YIN et al., 2015) e amendoim (MOMEN et al., 2007), respectivamente, e concentrações variando de 0,07 (MOMEN et al., 2007) a 2,2 mg kg<sup>-1</sup> (YIN et al., 2015) em avelã. No entanto, a concentração de Ba nestas espécies de oleaginosas foi inferior ao LOD neste estudo. O mesmo foi observado na análise da castanha de caju por Naozuka e colaboradores (2011).

A concentração de Co determinada neste trabalho variou de 0,08 para avelã a 0,58 mg kg<sup>-1</sup> para castanha-do-pará. Esses resultados foram semelhantes aos relatados anteriormente. Moreda-Piñeiro e colaboradores (2016) encontraram 0,08 e 0,66 mg kg<sup>-1</sup> de Co em avelã e castanha-do-pará, respectivamente, quando as amostras foram digeridas e analisadas por ICP-MS. Da mesma forma, Yin e colaboradores (2015) encontraram 0,13 mg kg<sup>-1</sup> de Co em avelã. No entanto, concentrações mais altas desse elemento também foram relatadas nesse tipo de amostra. Altundag (2015) usou digestão ácida convencional e por micro-ondas para determinação de oligoelementos em uma variedade de amostras, incluindo avelã, na qual a concentração de Co foi de 0,79 mg kg<sup>-1</sup>. Além disso, o teor de Co determinado na amostra de noz neste estudo foi superior ao relatado por Moreda-Piñeiro e colaboradores (2016), enquanto a concentração de Co nas amostras de castanha de caju e amendoim foi menor do que as relatadas anteriormente (TOŠIĆ et al., 2015; YIN et al., 2015).

A concentração de Fe (8,90 a 55,5 mg kg<sup>-1</sup>) determinada nas amostras de oleaginosas neste estudo foi semelhante aos resultados publicados anteriormente para a castanha-do-pará (18,3 a 30 mg kg<sup>-1</sup>) (NAOZUKA et al., 2011; NAOZUKA; MARANA; OLIVEIRA, 2010), castanha de caju (53 a 87,03 mg kg<sup>-1</sup>) (KAFAOGLU et al., 2016; TOŠIĆ et al., 2015) e avelã (18,61 a 34,2 mg kg<sup>-1</sup>) (ALTUNDAG, 2015; TOŠIĆ et al., 2015). No entanto, o teor de Fe encontrado no amendoim foi inferior aos

da literatura (KAFAOGLU et al., 2016; MOREDA-PIÑEIRO et al., 2016; TOŠIĆ et al., 2015).

A concentração de Ni nas amostras de oleaginosas variou de 0,82 a 4,0 mg kg<sup>-1</sup>. Esses resultados foram muito semelhantes aos relatados para a castanha-do-pará (2,03 a 4,1 mg kg<sup>-1</sup>) (LOPES et al., 2016; MOREDA-PIÑEIRO et al., 2020) avelã (0,43 a 2,80 mg kg<sup>-1</sup>) (MOREDA-PIÑEIRO et al., 2016; TOŠIĆ et al., 2015), castanha de caju (3,81 a 6 mg kg<sup>-1</sup>) (KAFAOGLU et al., 2016; SOARES et al., 2012), amendoim (1,6 mg kg<sup>-1</sup>) (KAFAOGLU et al., 2016) e nozes (2,0 a 4,4 mg kg<sup>-1</sup>) (MOREDA-PIÑEIRO et al., 2016; RODUSHKIN et al., 2008).

Em geral, a variabilidade do teor de metais em oleaginosas pode ser atribuída a origem geográfica, incluindo composição do solo e clima, bem como a prática agrícola (RODUSHKIN et al., 2008). Isso explica a diferença observada entre os resultados obtidos neste estudo e os publicados anteriormente.

A presença de Ba, Co, Fe e Ni nas oleaginosas analisadas neste trabalho não representa risco à saúde. Embora a concentração de Ba na castanha-do-pará seja relativamente alta, este elemento se encontra principalmente na forma de BaSO<sub>4</sub>, não sendo absorvido pelo organismo (GONÇALVES et al., 2009). Adicionalmente, a quantidade de Fe e Ni ingerida pelo consumo diário de 10 g de oleaginosas é inferior ao Limite Superior Tolerável de Ingestão (UL, do inglês *Tolerable Upper Intake Level*) para estes metais (45 mg dia<sup>-1</sup> para Fe e 1 mg dia<sup>-1</sup> para Ni) (IOM, 2001). Para Co, não há um valor de UL estabelecido. No entanto, a ingestão média de Co em adultos é de 5 a 8 µg dia<sup>-1</sup> (KAFAOGLU et al., 2016).

## 5 CONCLUSÃO

A metodologia proposta para a determinação monoelementar de Cr, Cu e Mn em asfalto foi baseada na formação e quebra de uma emulsão O/A para posterior análise dos analitos por HR-CS GF AAS. A performance do método desenvolvido foi comparada a procedimentos de preparo de amostra relatados na literatura.

As principais vantagens do método EIEB em relação aos procedimentos de diluição direta (DD) e emulsificação (E) foram a estabilidade das soluções das amostras, melhor repetibilidade e exatidão, bem como maior frequência analítica. Na verdade, o método DD não foi adequado para a determinação de Cu no asfalto devido à sua baixa precisão, enquanto o procedimento E não foi recomendado para

determinação de Cr e Mn devido aos resultados superestimados. Além disso, não foram observados efeitos de matriz para o procedimento EIEB, permitindo o uso de calibração externa. Para os métodos DD e E, as calibrações tiveram que ser feitas com padrões organometálicos preparados da mesma forma que as amostras, devido aos efeitos da matriz.

O procedimento EIEB também apresentou algumas vantagens em relação ao método de extração ácida assistida por ultrassom (USE), como maior precisão, menor tempo total de preparo da amostra e melhor exatidão. Além disso, o método USE não foi eficiente para extrair quantitativamente Cr e Mn do asfalto. Portanto, este método foi recomendado apenas para a determinação de Cu neste tipo de amostra. Por fim, a metodologia proposta apresentou resultados comparáveis ao MW-AD, mas com algumas vantagens, incluindo maior rapidez e simplicidade, além de menor custo. Portanto, o método EIEB proposto para a extração de Cr, Cu e Mn de asfalto pode ser considerado uma boa alternativa aos métodos relatados anteriormente para o preparo deste tipo de amostra.

De forma similar, as novas metodologias propostas neste trabalho permitem a extração de Co, Fe e Ni de asfalto e Ba, Co, Fe e Ni de oleaginosas, bem como a determinação simultânea destes elementos por HR-CS GF AAS. Os métodos EIEB possibilitam a transferência dos analitos das matrizes complexas para um extrato aquoso simples, que permite o uso de soluções padrões aquosas para calibração. Outra vantagem é que os métodos desenvolvidos são mais rápidos que os métodos convencionais de preparo de amostras. O processo de extração ocorre logo após a formação das emulsões, então todo o procedimento pode ser feito em poucos minutos.

Os procedimentos também são muito simples e não requerem o uso de equipamentos caros, como sistema de digestão por microondas. Além disso, o consumo das amostras é mínimo e apenas uma pequena quantidade de reagentes é necessária para a extração, o que torna o custo dos procedimentos muito baixo. Assim, os métodos propostos também podem ser considerados excelentes alternativas a digestão total das amostras de asfalto e oleaginosas.

Apesar da HR-CS GF AAS não ter sido projetada para determinações simultâneas multielementares, as linhas selecionadas dos analitos são muito próximas, o que permite que os elementos sejam determinados ao mesmo tempo.

Esta estratégia também reduz o tempo e o custo das análises, o que torna os métodos propostos ainda mais vantajosos para serem empregados em análises de rotina.

## 6 REFERÊNCIAS

ABAD, C. et al. Shake, shut, and go – A fast screening of sulfur in heavy crude oils by high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry via GeS molecule detection. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 160, p. 105671, 2019.

ACETO, M. The Use of ICP-MS in Food Traceability. In: ESPÍÑEIRA, M.; SANTACLARA, F. J. (Eds.). **Advances in Food Traceability Techniques and Technologies: Improving Quality throughout the Food Chain**. Sawston, UK: Woodhead Publishing, 2016. p. 137–164.

ADOLFO, F. R. et al. Simultaneous determination of iron and nickel as contaminants in multimineral and multivitamin supplements by solid sampling HR-CS GF AAS. **Talanta**, v. 195, p. 745–751, 2019.

ADOLFO, F. R. et al. Extraction induced by emulsion breaking for simultaneous determination of Co, Fe and Ni in petroleum asphalt cement by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry. **Fuel**, v. 277, p. 118098, 2020a.

ADOLFO, F. R. et al. Simultaneous determination of Fe and Ni in guarana (*Paullinia cupana* Kunth) by HR-CS GF AAS: Comparison of direct solid analysis and wet acid digestion procedures. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 88, p. 103459, 2020b.

ADOLFO, F. R. et al. Extraction induced by emulsion breaking to assay Cr, Cu and Mn in asphalt samples by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry and its comparison with other sample preparation methods. **Talanta**, v. 234, p. 122586, 2021a.

ADOLFO, F. R. et al. Simultaneous determination of Ba, Co, Fe, and Ni in nuts by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry after extraction induced by solid-oil-water emulsion breaking. **Food Chemistry**, v. 345, p. 128766, 2021b.

ALASALVAR, C.; SALVADÓ, J. S.; ROS, E. Bioactives and health benefits of nuts and dried fruits. **Food Chemistry**, v. 314, p. 126192, 2020.

ALMEIDA, I. M. C. et al. Oilseeds from a Brazilian semi-arid region: Edible potential regarding the mineral composition. **Foods**, v. 9, n. 2, p. 8–11, 2020.

ALTUNAY, N. et al. Application of simple, fast and eco-friendly ultrasound-assisted-cloud point extraction for pre-concentration of zinc, nickel and cobalt from foods and vegetables prior to their flame atomic absorption spectrometric determinations. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 98, n. 7, p. 655–675, 2018.

ALTUNDAG, H. Application of Wet vs. Microwave Digestion for Trace Element Determination in Soil, Vegetable, Nuts, and Grain Samples by ICP-OES. **Atomic Spectroscopy**, v. 36, n. 4, p. 159–164, 2015.

AMORIM, F. A. C. et al. Determination of vanadium in petroleum and petroleum products using atomic spectrometric techniques. **Talanta**, v. 72, n. 2, p. 349–359, 2007.

AMORIM, F. A. C. et al. Espectrometria de absorção atômica: o caminho para determinações multi-elementares. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1784–1790, 2008.

ANDRÉ, V. et al. Prediction of emulsion stability: facts and myth. **Cosmetics and Toiletries Manufacture Worldwide**, p. 1–7, 2003.

AOAC. Appendix F: guidelines for standard method performance requirements. **AOAC International and Official Method of Analysis**, p. 1–18, 2012.

BABOS, D. V. et al. Evaluation of solid sampling for determination of Mo, Ni, Co, and V in soil by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 130, p. 39–44, 2017.

BAKIRCIOGLU, D.; KURTULUS, Y. B.; YURTSEVER, S. Comparison of extraction induced by emulsion breaking, ultrasonic extraction and wet digestion procedures for determination of metals in edible oil samples in Turkey using ICP-OES. **Food Chemistry**, v. 138, p. 770–775, 2013.

BAKIRCIOGLU, D.; TOPRAKSEVER, 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.

BAKIRCIOGLU, D.; TOPRAKSEVER, N.; KURTULUS, Y. B. Separation/Preconcentration System Based on Emulsion-Induced Breaking Procedure for Determination of Cadmium in Edible Oil Samples by Flow Injection-Flame Atomic Absorption Spectrometry. **Food Analytical Methods**, v. 8, n. 9, p. 2178–2184, 2015.

BAKIRCIOGLU, D.; KURTULUS, Y. et al. Extraction of Cu, Fe, Mn, and Ni from Margarine Samples Using Extraction Induced by Emulsion Breaking Procedure Prior to Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry and Comparison of Results to Provisional Tolerable Daily Intake Values. **Journal of AOAC International**, v. 103, n. 5, p. 1256–1263, 2020.

BAKKALI, K. et al. Determination of Heavy Metal Content in Vegetables and Oils From Spain and Morocco by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. **Analytical Letters**, v. 45, n. 8, p. 907–919, 2012.

BARNETT, J. P.; SCANLAN, D. J.; BLINDAUER, C. A. Protein fractionation and detection for metalloproteomics: Challenges and approaches. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 402, n. 10, p. 3311–3322, 2012.

BECKER, J. S. Trace and ultratrace analysis in liquids by atomic spectrometry. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 24, p. 243–254, 2005.

BERNUCCI, L. B. et al. **Pavimentação asfáltica: Formação básica para engenheiros**. 3ª. Reimpr ed. Rio de Janeiro: PETROBRAS: ADEBA, 2010.

- BÉZE, L. EL et al. Location and evolution of the speciation of vanadium in bitumen and model of reclaimed bituminous mixes during ageing: Can vanadium serve as a tracer of the aged and fresh parts of the reclaimed asphalt pavement mixture? **Fuel**, v. 102, p. 423–430, 2012.
- BIZZI, C. A. et al. Microwave-assisted digestion methods: Towards greener approaches for plasma-based analytical techniques. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 32, n. 8, p. 1448–1466, 2017.
- BORGES, D. L. G. et al. Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. **Revista Analytica**, v. 1, n. 18, p. 58–67, 2005.
- BOSCHETTI, W. et al. Simultaneous determination of Mo and Ni in wine and soil amendments by HR-CS GF AAS. **Analytical Methods**, v. 6, n. 12, p. 4247–4256, 2014.
- BROWN, R. J. C.; MILTON, M. J. T. Analytical techniques for trace element analysis: an overview. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 24, n. 3, p. 266–274, 2005.
- BRUFAU, G.; BOATELLA, J.; RAFECAS, M. Nuts: Source of energy and macronutrients. **British Journal of Nutrition**, v. 96, p. 24–28, 2006.
- BURGUERA, J. L. et al. Optimum phase-behavior formulation of surfactant/oil/water systems for the determination of chromium in heavy crude oil and in bitumen-in-water emulsion. **Talanta**, v. 61, n. 3, p. 353–361, 2003.
- BURGUERA, J. L.; BURGUERA, M. Pretreatment of oily samples for analysis by flow injection-spectrometric methods. **Talanta**, v. 83, n. 3, p. 691–699, 2011.
- BURGUERA, J. L.; BURGUERA, M. Analytical applications of emulsions and microemulsions. **Talanta**, v. 96, p. 11–20, 2012.
- BUTCHER, D. J. Review: Recent advances in optical analytical atomic spectrometry. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 48, n. 4, p. 261–328, 2013.
- BUTCHER, D. J. Recent highlights in graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 52, n. 9, p. 755–773, 2017.
- BUTLER, O. T. et al. Atomic spectrometry update—a review of advances in environmental analysis. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 32, n. 1, p. 11–57, 2017.
- CALDAS, L. F. S. et al. Application of the extraction induced by emulsion breaking for the determination of Cu, Fe and Mn in used lubricating oils by flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 110, p. 21–27, 2013.
- CALDAS, L. F. S. et al. Avaliação de diferentes métodos para a determinação de cobre em óleo mineral isolante por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite. **Quimica Nova**, v. 37, n. 5, p. 776–782, 2014.
- CAPELO, J. L.; MADURO, C.; VILHENA, C. Discussion of parameters associated with the ultrasonic solid-liquid extraction for elemental analysis (total content) by

electrothermal atomic absorption spectrometry. An overview. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 12, n. 3, p. 225–232, 2005.

CÁRDENAS VALDIVIA, A. et al. Simultaneous determination of V, Ni and Fe in fuel fly ash using solid sampling high resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 179, p. 1–8, 2018.

CARNEIRO, A. F. et al. D-optimal mixture design for the optimization of extraction induced by emulsion breaking for multielemental determination in edible vegetable oils by microwave-induced plasma optical emission spectrometry. **Talanta**, v. 219, p. 121218, 2020.

CASSELLA, R. J. et al. 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, n. 11, p. 1704–1711, 2010.

CASSELLA, R. J. et al. Multivariate optimization of the determination of zinc in diesel oil employing a novel extraction strategy based on emulsion breaking. **Analytica Chimica Acta**, v. 690, n. 1, p. 79–85, 2011.

CASSELLA, R. J. et al. Extraction induced by emulsion breaking for metals determination in diesel oil by ICP-MS. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 27, n. 2, p. 364–370, 2012.

CASSELLA, R. J. et al. Extraction induced by emulsion breaking: A model study on metal extraction from mineral oil. **Fuel**, v. 215, p. 592–600, 2018.

CASTILLO, J.; VARGAS, V. Metal porphyrin occlusion: Adsorption during asphaltene aggregation. **Petroleum Science and Technology**, v. 34, n. 10, p. 873–879, 2016.

CAVALCANTE, C. et al. Sequential extraction procedure for the separation of Ni and V species in crude oil and analysis by ETAAS, GC-MS, and IR. **Fuel**, v. 220, p. 631–637, 2018.

CHACÓN-PATIÑO, M. L. et al. Vanadium and nickel distributions in Pentane, In-between C5-C7 Asphaltenes, and heptane asphaltenes of heavy crude oils. **Fuel**, v. 292, 2021.

CHAUHAN, G.; DE KLERK, A. Dissolution Methods for the Quantification of Metals in Oil Sands Bitumen. **Energy and Fuels**, 2020.

CORAZZA, M. Z.; TARLEY, C. R. T. Development and feasibility of emulsion breaking method for the extraction of cadmium from omega-3 dietary supplements and determination by flow injection TS-FF-AAS. **Microchemical Journal**, v. 127, p. 145–151, 2016.

DA MATA CERQUEIRA, U. M. F. 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 Analytical Methods**, v. 15, n. 4, p. 1098–1106, 2022.

DA SILVA, A. F. et al. Analytical extraction procedure combined with atomic and mass spectrometry for the determination of tin in edible oil samples, and the potential application to other chemical elements. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 96, p. 103759, 2021.

DAMIN, I. C. F. et al. Palladium as chemical modifier for the stabilization of volatile nickel and vanadium compounds in crude oil using graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 20, n. 12, p. 1332–1336, 2005.

DAMIN, I. C. F. et al. Comparison of direct sampling and emulsion analysis using a filter furnace for the determination of lead in crude oil by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 64, n. 6, p. 530–536, 2009.

DE O VICENTINO, P.; BRUM, D. M.; CASSELLA, R. J. Development of a method for total Hg determination in oil samples by cold vapor atomic absorption spectrometry after its extraction induced by emulsion breaking. **Talanta**, v. 132, p. 733–738, 2015.

DE SOUSA, J. M.; CASSELLA, R. J.; LEPRI, F. G. Evaluation of Extraction Induced by Emulsion Breaking for Ni and V Extraction from Off-Shore Brazilian Crude Oils. **Energy and Fuels**, v. 33, n. 11, p. 10435–10441, 2019.

DE SOUZA, R. M. et al. Determination of Mo, Zn, Cd, Ti, Ni, V, Fe, Mn, Cr and Co in crude oil using inductively coupled plasma optical emission spectrometry and sample introduction as detergentless microemulsions. **Microchemical Journal**, v. 82, n. 2, p. 137–141, 2006a.

DE SOUZA, R. M. et al. Determination of trace elements in crude oil by ICP-OES using ultrasound-assisted acid extraction. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 21, n. 11, p. 1345–1349, 2006b.

DE SOUZA, R. M. et al. Determination of Fe, Ni and V in asphaltene by ICP OES after extraction into aqueous solutions using sonication or vortex agitation. **Microchemical Journal**, v. 87, n. 2, p. 99–103, 2007.

DE SOUZA, V. S. et al. Development of a methodology based on extraction induced by emulsion breaking for copper determination in gasohol by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 32, n. 2, p. 329–336, 2021.

DITTERT, I. M. et al. Direct and simultaneous determination of Cr and Fe in crude oil using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 64, n. 6, p. 537–543, 2009.

DITTERT, I. M. et al. Simultaneous determination of cobalt and vanadium in undiluted crude oil using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 25, n. 4, p. 590–595, 2010.

DOS SANTOS, L. M. G. et al. Simultaneous determination of Cd and Fe in grain

products using direct solid sampling and high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 78, n. 2, p. 577–583, 2009a.

DOS SANTOS, L. M. G. et al. Simultaneous determination of Cd and Fe in beans and soil of different regions of Brazil using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sampling. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 21, p. 10089–10094, 2009b.

DRAPALA, K. P.; MULVIHILL, D. M.; O'MAHONY, J. A. A review of the analytical approaches used for studying the structure, interactions and stability of emulsions in nutritional beverage systems. **Food Structure**, v. 16, p. 27–42, 2018.

DROSAKI, E.; ANTHEMIDIS, A. N. A novel automatic flow-batch extraction induced by emulsion breaking platform for on-line copper determination in edible oil samples by atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 244, n. April, p. 123423, 2022.

DUYCK, C. et al. Trace element determination in crude oil and its fractions by inductively coupled plasma mass spectrometry using ultrasonic nebulization of toluene solutions. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 57, n. 12, p. 1979–1990, 2002.

DUYCK, C. et al. The determination of trace elements in crude oil and its heavy fractions by atomic spectrometry. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 62, n. 9, p. 939–951, 2007.

ELIK, A.; ALTUNAY, N.; GÜRKAN, R. Microextraction and preconcentration of Mn and Cd from vegetables, grains and nuts prior to their determination by flame atomic absorption spectrometry using room temperature ionic liquid. **Journal of Molecular Liquids**, v. 247, p. 262–268, 2017.

FERNANDES, A. et al. Study of the extraction of Ca, Mg and Zn from different types of lubricating oils (mineral, semi-synthetic and synthetic) employing the emulsion breaking strategy. **Microchemical Journal**, v. 145, p. 1112–1118, 2019.

FERREIRA, S. L. C. et al. Atomic absorption spectrometry – A multi element technique. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 100, p. 1–6, 2018.

FICK, S. S. et al. Investigation of spectral interference in the determination of Pb in road dust using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 33, n. 4, p. 593–602, 2018.

FILATOVA, D. G. et al. Present-Day Possibilities of High-Resolution Continuous-Source Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 75, n. 5, p. 563–568, 2020.

GAB-ALLAH, M. A. et al. Critical Review on the Analytical Methods for the Determination of Sulfur and Trace Elements in Crude Oil. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 50, n. 2, p. 161–178, 2020.

GASCON, G. et al. Size Distributions of Sulfur, Vanadium, and Nickel Compounds in

Crude Oils, Residues, and Their Saturate, Aromatic, Resin, and Asphaltene Fractions Determined by Gel Permeation Chromatography Inductively Coupled Plasma High-Resolution Mass Spectrometry. **Energy and Fuels**, v. 31, n. 8, p. 7783–7788, 2017.

GÓMEZ-ARIZA, J. L.; ARIAS-BORREGO, A.; GARCÍA-BARRERA, T. Multielemental fractionation in pine nuts (*Pinus pinea*) from different geographic origins by size-exclusion chromatography with UV and inductively coupled plasma mass spectrometry detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1121, n. 2, p. 191–199, 2006.

GÓMEZ-NIETO, B. et al. Simultaneous and direct determination of iron and nickel in biological solid samples by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 116, p. 860–865, 2013.

GONÇALVES, A. M. et al. Determination and fractionation of barium in Brazil nuts. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 4, p. 760–769, 2009.

GUIDROZ, J. M.; SNEDDON, J. Fate of vanadium determined by nitrous oxide-acetylene flame atomic absorption spectrometry in unburned and burned Venezuelan crude oil. **Microchemical Journal**, v. 73, n. 3, p. 363–366, 2002.

GUIMARÃES, L. B. et al. A New Method for Determination of Mg, Ca, Zn, and Na in Cocoa Butter by FAAS Employing Extraction Induced by Emulsion Breaking and Multivariate Optimization. **Food Analytical Methods**, n. 0123456789, 2021.

GÜRKAN, R.; ALTUNAY, N.; YILDIRIM, E. Combination of Ultrasonic-Assisted Cloud Point Extraction with Flame AAS for Preconcentration and Determination of Trace Amounts of Silver and Cadmium in Dried Nut and Vegetable Samples. **Food Analytical Methods**, v. 9, n. 11, p. 3218–3229, 2016.

HE, Y. M. et al. Extraction induced by emulsion breaking for trace multi-element determination in edible vegetable oils by ICP-MS. **Analytical Methods**, v. 6, n. 14, p. 5105–5111, 2014.

HE, Y. M. et al. Extraction induced by emulsion breaking as a tool for simultaneous multi-element determination in used lubricating oils by ICP-MS. **Analytical Methods**, v. 7, n. 11, p. 4493–4501, 2015.

HE, Y. M. et al. Application of extraction induced by emulsion breaking for trace multi-element determination in jet fuel by inductively coupled plasma-mass spectrometry. **Spectroscopy Letters**, v. 49, n. 1, p. 37–43, 2016.

HEITMANN, U. et al. Feasibility of peak volume, side pixel and multiple peak registration in high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 62, n. 11, p. 1222–1230, 2007.

HESP, S. A. M.; SHURVELL, H. F. X-ray fluorescence detection of waste engine oil residue in asphalt and its effect on cracking in service. **International Journal of Pavement Engineering**, v. 11, n. 6, p. 541–553, 2010.

HUNG, A. M.; FINI, E. H. AFM study of asphalt binder “bee” structures: origin, mechanical fracture, topological evolution, and experimental artifacts. **RSC Advances**, v. 5, n. 117, p. 96972–96982, 2015.

INSTITUTE OF MEDICINE. **Dietary Reference Intakes for Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium, and Zinc**. Washington: National Academies Press (US), 2001.

Jl, X. et al. Study of surface microscopic properties of asphalt based on atomic force microscopy. **Construction and Building Materials**, v. 242, p. 118025, 2020.

JÚNIOR, D. S. et al. Currents on ultrasound-assisted extraction for sample preparation and spectroscopic analytes determination. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 41, n. 3, p. 305–321, 2006.

KAFAOGLU, B. et al. Determination and evaluation of element bioaccessibility in some nuts and seeds by in-vitro gastro-intestinal method. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 45, p. 58–65, 2016.

KHAN, B. A. et al. Basics of pharmaceutical emulsions: A review. **African Journal of Pharmacy and Pharmacology**, v. 5, n. 25, p. 2715–2725, 2011.

KORN, M. DAS G. A. et al. Sample preparation for the determination of metals in food samples using spectroanalytical methods - A review. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 43, n. 2, p. 67–92, 2008.

LEAL, G. C. et al. Emulsion breaking-induced extraction of Cd and Pb from oily dietary supplements followed by graphite furnace atomic absorption spectrometry detection. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 112, n. March, p. 104651, 2022.

LEAO, D. J. et al. Simultaneous determination of cadmium, iron and tin in canned foods using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 153, p. 45–50, 2016.

LEITE, C. C. et al. Extraction method based on emulsion breaking for the determination of Cu, Fe and Pb in Brazilian automotive gasoline samples by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 142, p. 62–67, 2018.

LEPRI, F. G. et al. Speciation analysis of volatile and non-volatile vanadium compounds in Brazilian crude oils using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 558, n. 1–2, p. 195–200, 2006.

LEPRI, F. G. et al. Determination of heavy metals in activated charcoals and carbon black for Lyocell fiber production using direct solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption and inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Talanta**, v. 81, n. 3, p. 980–987, 15 maio 2010.

LEPRI, F. G. et al. Determination of trace elements in vegetable oils and biodiesel by

atomic spectrometric techniques - A review. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 46, n. 3, p. 175–206, 2011.

LI, K. et al. A simple dilution method for the direct determination of trace nickel in crude oil with a miniaturized electrothermal atomic absorption spectrometer. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 35, n. 11, p. 2656–2662, 2020.

LIMA, L. C. et al. Combination of Dispersive Liquid-Liquid Microextraction and Emulsion Breaking for the Determination of Cu(II) and Pb(II) in Biodiesel and Oil Samples. **Energy and Fuels**, v. 31, n. 9, p. 9491–9497, 2017.

LING, Z. X. et al. Multielemental Analysis of Biodiesel by Dynamic Reaction Cell–Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry. **Analytical Letters**, v. 49, n. 15, p. 2461–2473, 2016.

LOPES, G. S. et al. An evaluation of the use of formic acid for extraction of trace elements from Brazil nut and babassu coconut and its suitability for multi-element determination by ICP-MS. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27, n. 7, p. 1229–1235, 2016.

LOW, L. E. et al. Recent advances of characterization techniques for the formation, physical properties and stability of Pickering emulsion. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 277, p. 102117, 2020.

LUZ, M. S.; NASCIMENTO, A. N.; OLIVEIRA, P. V. Fast emulsion-based method for simultaneous determination of Co, Cu, Pb and Se in crude oil, gasoline and diesel by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 115, p. 409–413, 2013.

LUZ, M. S.; OLIVEIRA, P. V. Simultaneous determination of Cr, Fe, Ni and v in crude oil by emulsion sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Analytical Methods**, v. 3, n. 6, p. 1280–1283, 2011.

MAJEKODUNMI, S. O. A Review on Centrifugation in the Pharmaceutical Industry. **American Journal of Biomedical Engineering**, v. 5, n. 2, p. 67–78, 2015.

MARYUTINA, T. A. et al. Present-day methods for the determination of trace elements in oil and its fractions. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 72, n. 5, p. 490–509, 2017.

MARYUTINA, T. A.; TIMERBAEV, A. R. Metal speciation analysis of petroleum: Myth or reality? **Analytica Chimica Acta**, v. 991, p. 1–8, 2017.

MCCLEMENTS, D. J. Critical review of techniques and methodologies for characterization of emulsion stability. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 47, n. 7, p. 611–649, 2007.

MCCLEMENTS, D. J.; JAFARI, S. M. Improving emulsion formation, stability and performance using mixed emulsifiers: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 251, p. 55–79, 2018.

MDLULI, N. S.; NOMNGONGO, P. N.; MKETO, N. A Critical Review on Application of Extraction Methods Prior to Spectrometric Determination of Trace-Metals in Oily

Matrices. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, p. 1–18, 2020.

MELLO, P. A. et al. Sample preparation methods for subsequent determination of metals and non-metals in crude oil-A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 746, p. 15–36, 2012.

MOMEN, A. A. et al. Use of fractional factorial design for optimization of digestion procedures followed by multi-element determination of essential and non-essential elements in nuts using ICP-OES technique. **Talanta**, v. 71, n. 1, p. 443–451, 2007.

MOREDA-PIÑEIRO, A. et al. Alternative solid sample pretreatment methods in green analytical atomic spectrometry. **Spectroscopy Letters**, v. 42, n. 6–7, p. 394–417, 2009.

MOREDA-PIÑEIRO, J. et al. Bioavailability assessment of essential and toxic metals in edible nuts and seeds. **Food Chemistry**, v. 205, p. 146–154, 2016.

MOREDA-PIÑEIRO, J. et al. Multi-element determinations in foods from Amazon region by ICP-MS after enzymatic hydrolysis assisted by pressurisation and microwave energy. **Microchemical Journal**, v. 137, p. 402–409, 2018.

MOREDA-PIÑEIRO, J. et al. Major, minor and trace elements composition of Amazonian foodstuffs and its contribution to dietary intake. **Journal of Food Measurement and Characterization**, v. 14, n. 3, p. 1314–1324, 2020.

MUNOZ, G. et al. Redox activity of nickel and vanadium porphyrins: a possible mechanism behind petroleum genesis and maturation? **RSC Advances**, v. 9, n. 17, p. 9509–9516, 2019.

MUNOZ, R. A. A. et al. Electroanalysis of crude oil and petroleum-based fuel for trace metals: Evaluation of different microwave-assisted sample decompositions and stripping techniques. **Energy and Fuels**, v. 21, n. 1, p. 295–302, 2007.

NAGESWARA RAO, R.; KUMAR TALLURI, M. V. N. An overview of recent applications of inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) in determination of inorganic impurities in drugs and pharmaceuticals. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 43, n. 1, p. 1–13, 2007.

NAOZUKA, J. et al. Elemental analysis of nuts and seeds by axially viewed ICP OES. **Food Chemistry**, v. 124, n. 4, p. 1667–1672, 2011.

NAOZUKA, J.; MARANA, S. R.; OLIVEIRA, P. V. Water-soluble Cu, Fe, Mn and Zn species in nuts and seeds. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 23, n. 1, p. 78–85, 2010.

NAOZUKA, J.; OLIVEIRA, P. V. Cu, Fe, Mn and Zn distribution in protein fractions of Brazil-nut, cupuassu seed and coconut pulp by solid-liquid extraction and electrothermal atomic absorption spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 8, p. 1547–1553, 2007.

NATA. NATIONAL ASSOCIATION OF TESTING AUTHORITIES. **Guidelines for the validation and verification of quantitative and qualitative test methods**.

Technical Note 17, Australia, 2012: [s.n.].

NOORI, H.; ALSHATTERI, A.; FAKHRE, N. A Rapid, Accurate and Easy Method for Determination of Trace Elements in Lubricating Oil Using ICP-OES. **Journal of Garmian University**, v. 4, p. 485–496, 2017.

OZBEK, N. Simultaneous determination of Co, Fe, Ni and K with HR CS GFAAS. **Microchemical Journal**, v. 145, p. 1066–1069, 2019.

OZBEK, N.; OZCAN, M. Simultaneous determination of Co, Al and Fe by HR CS-GFAAS. **Talanta**, v. 148, p. 17–21, 2016.

PAIXÃO, L. B. et al. Assessment of cadmium and lead in commercial coconut water and industrialized coconut milk employing HR-CS GF AAS. **Food Chemistry**, v. 284, p. 259–263, 2019.

PAREKH, P. P. et al. Concentrations of selenium, barium, and radium in Brazil nuts. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 21, n. 4, p. 332–335, 2008.

PASIAS, I. N. et al. Simultaneous Or Sequential Multi-Element Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry Techniques: Advances Within The Last 20 Years. **Atomic Spectroscopy**, v. 42, n. 6, p. 310–327, 2021.

PEREIRA, F. M. et al. Novel extraction induced by emulsion breaking as a tool for the determination of trace concentrations of Cu, Mn and Ni in biodiesel by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 117, p. 32–38, 2013.

PEREIRA, F. M. et al. Extraction induced by emulsion breaking as a tool for Ca and Mg determination in biodiesel by fast sequential flame atomic absorption spectrometry (FS-FAAS) using Co as internal standard. **Microchemical Journal**, v. 117, p. 172–177, 2014.

PEREIRA, J. S. F. et al. Determination of metals and metalloids in light and heavy crude oil by ICP-MS after digestion by microwave-induced combustion. **Microchemical Journal**, v. 96, n. 1, p. 4–11, 2010.

PESSOA, H. M. et al. Comparison of different pre-treatment procedures for the determination of chromium in crude oil samples by GF AAS. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 8, p. 1421–1428, 2012a.

PESSOA, H. M. et al. Determination of Ca, Mg, Sr and Ba in crude oil samples by atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 27, n. 9, p. 1568–1573, 2012b.

POIRIER, L. et al. Application of ICP-MS and ICP-OES on the Determination of Nickel, Vanadium, Iron, and Calcium in Petroleum Crude Oils via Direct Dilution. **Energy and Fuels**, v. 30, n. 5, p. 3783–3790, 2016.

PORTO, C. F. C. et al. Characterization of organosulfur compounds in asphalt cement samples by ESI(+)-FT-ICR MS and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy. **Fuel**, v. 256, p. 115923, 2019.

QAMAR, S. et al. Nuts, cereals, seeds and legumes proteins derived emulsifiers as a source of plant protein beverages: A review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 60, n. 16, p. 2742–2762, 2020.

QUADROS, D. P. C. et al. Evaluation of brazilian and venezuelan crude oil samples by means of the simultaneous determination of ni and v as their total and non-volatile fractions using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Energy and Fuels**, v. 24, n. 11, p. 5907–5911, 2010.

RAVERA, F. et al. Emulsification and emulsion stability: The role of the interfacial properties. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 288, p. 102344, 2021.

RESANO, M. et al. On the possibilities of high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for the simultaneous or sequential monitoring of multiple atomic lines. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 66, n. 5, p. 321–328, maio 2011.

RESANO, M. et al. Simultaneous determination of Co, Fe, Ni and Pb in carbon nanotubes by means of solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 28, n. 5, p. 657–665, 2013.

RESANO, M.; FLÓREZ, M. R.; GARCÍA-RUIZ, E. High-resolution continuum source atomic absorption spectrometry for the simultaneous or sequential monitoring of multiple lines. A critical review of current possibilities. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 88, p. 85–97, 2013.

ROBAINA, N. F. et al. Determination of chloride in brazilian crude oils by ion chromatography after extraction induced by emulsion breaking. **Journal of Chromatography A**, v. 1458, p. 112–117, 2016.

ROBAINA, N. F.; BRUM, D. M.; CASSELLA, R. J. Application of the extraction induced by emulsion breaking for the determination of chromium and manganese in edible oils by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 99, p. 104–112, 2012.

RODUSHKIN, I. et al. Levels of inorganic constituents in raw nuts and seeds on the Swedish market. **Science of the Total Environment**, v. 392, n. 2–3, p. 290–304, 2008.

RUBAB, S. et al. Effects of engine oil residues on asphalt cement quality. **Proceedings, Canadian Technical Asphalt Association**, n. May 2016, p. 1–12, 2011.

S. VALASQUES, G. et al. Multivariate optimization for the determination of cadmium and lead in crude palm oil by graphite furnace atomic absorption spectrometry after extraction induced by emulsion breaking. **Microchemical Journal**, v. 153, p. 104401, 2020.

SAÑCHEZ, R. et al. Determination of trace elements in petroleum products by inductively coupled plasma techniques: A critical review. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 88, p. 104–126, 2013.

SCHRAMM, L. L. Introduction. In: **Emulsions, Foams, Suspensions, and Aerosols**. [s.l.] John Wiley & Sons, Ltd, 2014a. p. 1–22.

SCHRAMM, L. L. Dispersion and Dispersed Species Characterization. In: SCHRAMM, L. L. (Ed.). **Emulsions, Foams, Suspensions, and Aerosols**. [s.l.] John Wiley & Sons, Ltd, 2014b. p. 23–84.

SILVA, A. B. S. et al. Feasibility of Dispersive Liquid–Liquid Microextraction for Molybdenum Determination in Lamb Meat by MIP OES. **Food Analytical Methods**, v. 14, n. 3, p. 496–502, 2021.

SILVA, M. M. et al. Feasibility of using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry for speciation analysis of volatile and non-volatile compounds of nickel and vanadium in crude oil. **Talanta**, v. 71, n. 5, p. 1877–1885, 2007.

SIRIN, O.; PAUL, D. K.; KASSEM, E. State of the Art Study on Aging of Asphalt Mixtures and Use of Antioxidant Additives. **Advances in Civil Engineering**, v. 2018, 2018.

SNEDDON, J. et al. Sample preparation of solid samples for metal determination by atomic spectroscopy - An overview and selected recent applications. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 41, n. 1, p. 1–14, 2006.

SOARES, D. J. et al. Mineral content, based in the Recommended Daily Intake, in cashew nut obtained from conventional and organic cultivation in different stages of processing. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 33, n. 5, p. 1869–1876, 2012.

SOUZA, V. S. et al. Determination of total contents and volatile and non-volatile fractions of nickel and vanadium in gasohol by graphite furnace atomic absorption spectrometry after extraction induced by emulsion-breaking. **Fuel**, v. 242, p. 479–486, 2019.

SOUZA VALASQUES, G. et al. Extraction induced by emulsion breaking for As, Se and Hg determination in crude palm oil by vapor generation-AFS. **Food Chemistry**, v. 318, p. 126473, 2020.

SUGIYAMA, I.; WILLIAMS-JONES, A. E. An approach to determining nickel, vanadium and other metal concentrations in crude oil. **Analytica Chimica Acta**, v. 1002, p. 18–25, 2018.

SULTANA, S.; BHASIN, A. Effect of chemical composition on rheology and mechanical properties of asphalt binder. **Construction and Building Materials**, v. 72, p. 293–300, 2014.

TADROS, T. F. **Emulsions: Formation, Stability, Industrial Applications**. 1. ed. Boston: De Gruyter, 2016.

TAYLOR, A. et al. Atomic spectrometry update: Review of advances in the analysis of clinical and biological materials, foods and beverages. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 29, n. 3, 2014.

TOŠIĆ, S. B. et al. Elemental composition of edible nuts: Fast optimization and validation procedure of an ICP-OES method. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 95, n. 11, p. 2271–2278, 2015.

TRAK, D.; KENDÜZLER, E.; ARSLAN, Y. Determination of Copper in Water and Walnuts by Solid Phase Extraction and Slotted Quartz Tube Flame Atomic Absorption Spectrometry. **Analytical Letters**, v. 49, n. 10, p. 1589–1599, 2016.

TREVELIN, A. M. et al. Extraction induced by emulsion breaking for determination of Ba, Ca, Mg and Na in crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 124, p. 338–343, 2016.

TURAN, D.; CAPANOGLU, E.; ALTAY, F. Investigating the effect of roasting on functional properties of defatted hazelnut flour by response surface methodology (RSM). **Lwt**, v. 63, n. 1, p. 758–765, 2015.

VALASQUES, G. S. et al. Applications of emulsified systems in elemental analysis by spectroanalytical techniques. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 52, n. 8, p. 729–753, 2017.

VALASQUES, G. S. et al. Use of constrained mixture design in the optimization of a method based on extraction induced by emulsion breaking for the determination of Ca, Mg, Mn, Fe and Zn from palm oil by flame atomic absorption spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, n. 10, p. 2189–2196, 2018.

VALE, M. G. R. et al. Method development for the determination of nickel in petroleum using line-source and high-resolution continuum-source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 77, n. 2, p. 131–140, 2004.

VIANA, C. et al. Emulsified systems for metal determination by spectrometric methods. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 53, p. 49–59, 2014.

VIANA, L. N.; SAINT'PIERRE, T. D. Direct determination of Cr and Ni in oil samples by isotope dilution and external standard calibration using inductively coupled plasma mass spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 151, p. 104219, 2019.

VICENTINO, P. O. et al. Extraction induced by microemulsion breaking as a novel tool for the simultaneous determination of Cd, Mn, Pb and Sb in gasoline samples by ICP-MS and discrete sample introduction. **Talanta**, v. 206, p. 120230, 2020.

VIEIRA, L. V. et al. Metals determination in crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry using nanoemulsification as sample preparation. **Fuel**, v. 244, p. 352–358, 2019.

VIÑAS, P. et al. Dispersive liquid–liquid microextraction in food analysis. A critical review. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 406, n. 8, p. 2067–2099, 2014.

VINHAL, J. O. et al. Extraction Induced by Microemulsion Breaking: A Novel Strategy for Mg, Mn, and Zn Extraction from Ethyl Alcohol-Containing Gasoline. **Energy and Fuels**, v. 33, n. 5, p. 3916–3924, 2019.

VINHAL, J. O.; CASSELLA, R. J. Novel extraction induced by microemulsion breaking for Cu, Ni, Pb and V determination in ethanol-containing gasoline by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 151, p. 33–40, 2019.

WELNA, M.; KLIMPEL, M.; ZYRNICKI, W. Investigation of major and trace elements and their distributions between lipid and non-lipid fractions in Brazil nuts by inductively coupled plasma atomic optical spectrometry. **Food Chemistry**, v. 111, n. 4, p. 1012–1015, 2008.

WELNA, M.; SZYMCZYCHA-MADEJA, A. Improvement of a sample preparation procedure for multi-elemental determination in Brazil nuts by ICP-OES. **Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment**, v. 31, n. 4, p. 658–665, 2014.

WELZ, B. et al. **High-Resolution Continuum Source AAS: The Better Way to Do Atomic Absorption Spectrometry**. [s.l.] Wiley-VCH, 2005.

WELZ, B. et al. High-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry — An analytical and diagnostic tool for trace analysis. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 62, n. 9, p. 873–883, set. 2007.

WELZ, B. et al. High-resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry-Theory and Applications. In: **Encyclopedia of Analytical Chemistry**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2010a.

WELZ, B. et al. High-resolution continuum source atomic and molecular absorption spectrometry-A review. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 45, n. 5, p. 327–354, 2010b.

WELZ, B. et al. Continuum source atomic absorption spectrometry: Past, present and future aspects-a critical review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 5, p. 799–821, 2014.

WILLIAMS, C. B. et al. Recent developments in microwave-induced plasma optical emission spectrometry and applications of a commercial Hammer-cavity instrument. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 116, p. 151–157, 2019.

WILLIAMS, M. L. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 76th edition. **Occupational and Environmental Medicine**, v. 53, n. 7, p. 504–504, 1996.

WUILLOUD, R. G.; KANNAMKUMARATH, S. S.; CARUSO, J. A. Speciation of nickel, copper, zinc, and manganese in different edible nuts: A comparative study of molecular size distribution by SEC-UV-ICP-MS. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 379, n. 3, p. 495–503, 2004.

WUYKE, H.; OROPEZA, T.; FEO, L. Extraction induced by emulsion breaking for the determination of As, Co, Cr, Mn, Mo and Pb in heavy and extra-heavy crude oil samples by ICP-MS. **Analytical Methods**, v. 9, n. 7, p. 1152–1160, 2017.

YIN, L. L. et al. Determination of Trace Elements in Edible Nuts in the Beijing Market by ICP-MS. **Biomedical and Environmental Sciences**, v. 28, n. 6, p. 449–454,

2015.

YOUSEF AL-DALAHMEH; AL-SWAIDAN, H. M.; AL-GHAMDI, A. H. Combination of Ultrasonication and Induced Emulsion Breaking for Efficient Extraction of Wear Metals from Lubricating Oils with Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry Determination. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 74, n. 1, p. 71–80, 2019.

## APÊNDICE A – ARTIGO N° 1

Título: Extraction induced by emulsion breaking to assay Cr, Cu and Mn in asphalt samples by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry and its comparison with other sample preparation methods. Autores: Franciele Rovasi Adolfo, Paulo Cícero do Nascimento, Letícia Brudi, Denise Bohrer, Leandro Machado de Carvalho, Margareth C. Coutinho Cravo, Luis Nascimento. Publicado na revista Talanta, vol. 234, em 2021.

Talanta 234 (2021) 122586



Contents lists available at ScienceDirect

Talanta

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/talanta](http://www.elsevier.com/locate/talanta)



Extraction induced by emulsion breaking to assay Cr, Cu and Mn in asphalt samples by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry and its comparison with other sample preparation methods

Franciele Rovasi Adolfo<sup>a</sup>, Paulo Cícero do Nascimento<sup>a,\*</sup>, Letícia Brudi<sup>a</sup>, Denise Bohrer<sup>a</sup>, Leandro Machado de Carvalho<sup>a</sup>, Margareth C. Coutinho Cravo<sup>b</sup>, Luis Nascimento<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, Brasil

<sup>b</sup> Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES), PETROBRAS, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

Petroleum asphalt cement  
Crude oil  
EIEB  
Metal determination  
HR-CS AAS

### ABSTRACT

This paper reports the development of a method based on the extraction induced by emulsion breaking (EIEB) for the determination of Cr, Cu and Mn in asphalt by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry. In optimized conditions, the extraction efficiency ranged from 88.6 for Cu to 104.5% for Mn. Measurements were carried out at the primary lines of the three analytes. The limits of detection were  $0.02 \mu\text{g g}^{-1}$  for Cr,  $0.01 \mu\text{g g}^{-1}$  for Cu and  $7.11 \text{ ng g}^{-1}$  for Mn. The precision, expressed as the relative standard deviation, ranged from 1.0 for Cu to 9.1% for Cr. The performance of the proposed method was compared to previously reported sample preparation procedures, including microwave-assisted acid digestion (MW-AD), ultrasound-assisted acid extraction (USE), emulsification (E), and direct dilution in organic solvent (DD). The parameters evaluated were matrix effects, limits of detection and quantification, characteristic mass, precision, accuracy, sample stability and applicability for routine analysis. The methods most suitable for Cu determination were EIEB, MW-AD, USE and E. For Cr and Mn, the best results were obtained by EIEB, MW-AD and DD procedures.

## APÊNDICE B – ARTIGO N° 2

Título: *Extraction induced by emulsion breaking for simultaneous determination of Co, Fe and Ni in petroleum asphalt cement by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry*. Autores: Franciele Rovasi Adolfo, Paulo Cícero do Nascimento, Denise Bohrer, Carine Viana, Leandro Machado de Carvalho, Margareth C. Coutinho Cravo, Luis Nascimento. Publicado na revista *Fuel*, volume 277, em 2020.

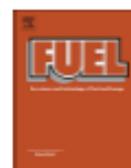
Fuel 277 (2020) 118098



Contents lists available at ScienceDirect

Fuel

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/fuel](http://www.elsevier.com/locate/fuel)



Full Length Article

### Extraction induced by emulsion breaking for simultaneous determination of Co, Fe and Ni in petroleum asphalt cement by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry



Franciele Rovasi Adolfo<sup>a</sup>, Paulo Cícero do Nascimento<sup>a,\*</sup>, Denise Bohrer<sup>a</sup>, Carine Viana<sup>a</sup>, Leandro Machado de Carvalho<sup>a</sup>, Margareth C. Coutinho Cravo<sup>b</sup>, Luis Nascimento<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, Brazil

<sup>b</sup> Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo de Almeida Miguez de Mello (CENPES), PETROBRAS, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

#### GRAPHICAL ABSTRACT



#### ARTICLE INFO

##### Keywords:

Simultaneous determination  
High-resolution continuum source GF AAS  
Extraction induced by emulsion breaking  
Asphalt cement  
Metals

#### ABSTRACT

This paper reports, for the first time, the simultaneous determination of Co, Fe and Ni in petroleum asphalt cement by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry after extraction induced by the emulsion breaking method. The variables that could influence the sample preparation were evaluated, like sample dilution with toluene and mineral oil, extraction time, HNO<sub>3</sub> and Triton X-100 concentration in the aqueous extractant solution. At optimized conditions, 0.08 g of the sample was dissolved with 1.5 ml of toluene and 3.5 ml of mineral oil and vigorously mixed with the extractant solution containing 40% (v/v) of HNO<sub>3</sub> and 40% (v/v) of Triton-X-100. The emulsions were broken by heating just after their formation and the aqueous extracts were collected for analysis. Simultaneous determination was carried out at the secondary lines of Co (352.685 nm), Fe (352.604 nm) and Ni (352.454 nm). For this purpose, the best pyrolysis and atomization temperatures were 700 and 2400 °C, respectively. Calibration was performed with standard aqueous solutions and no matrix effects were observed. The limit of detection was 0.003 mg L<sup>-1</sup> for Co, 0.018 mg L<sup>-1</sup> for Fe and 0.027 mg L<sup>-1</sup> for Ni. Method accuracy was confirmed by comparing the results obtained by the proposed extraction method with those obtained after samples acid digestion. Recoveries ranged from 100 to 107%, 103 to 109% and 95.5 to 98.9% were obtained for Co, Fe and Ni, respectively.

## APÊNDICE C – ARTIGO N° 3

Título: Simultaneous determination of Ba, Co, Fe, and Ni in nuts by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry after extraction induced by solid-oil-water emulsion breaking. Autores: Franciele Rovasi Adolfo, Paulo Cícero do Nascimento, Letícia Brudi, Denise Bohrer, Leandro Machado de Carvalho. Publicado na revista Food Chemistry, volume 345, em 2021.

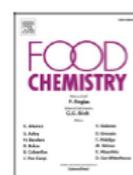
Food Chemistry 345 (2021) 128766



Contents lists available at ScienceDirect

Food Chemistry

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/foodchem](http://www.elsevier.com/locate/foodchem)



### Simultaneous determination of Ba, Co, Fe, and Ni in nuts by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry after extraction induced by solid-oil-water emulsion breaking

Franciele Rovasi Adolfo, Paulo Cícero do Nascimento<sup>\*</sup>, Letícia Brudi, Denise Bohrer, Leandro Machado de Carvalho

*Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, Brazil*

#### ARTICLE INFO

**Keywords:**  
HR-CS AAS  
EIEB  
Metal determination  
Extraction method  
Food analysis

#### ABSTRACT

This paper describes the simultaneous determination of Ba, Co, Fe, and Ni in nuts by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry after extraction induced by solid-oil-water emulsion breaking. Extraction yields ranged from 94.9 for Ba to 109.8% for Fe. Simultaneous measurements were carried out at secondary lines of Ba, Co, Fe, and Ni. The limits of detection and quantification were, respectively, 3.819 and 1.146 mg L<sup>-1</sup> for Ba, 2.274 and 7.421 µg L<sup>-1</sup> for Co, 0.095 and 0.285 mg L<sup>-1</sup> for Fe, and 2.138 and 6.614 µg L<sup>-1</sup> for Ni. The precision ranged from 3.1 to 4.2%, 1.5 to 8.0%, 1.6 to 6.6%, and 0.4 to 6.1% for Ba, Co, Fe and Ni, respectively. The method accuracy was assessed by recovery tests and comparison of the results obtained by the proposed extraction method with those obtained after acid digestion. Recoveries ranged from 93.5 for Ni to 104.5% for Co.

## APÊNDICE D – ARTIGO N° 4

Título: Extraction Induced by Emulsion and Microemulsion Breaking for Metal Determination by Spectrometric Methods – A Review. Autores: Franciele Rovasi Adolfo, Paulo Cícero do Nascimento. Publicado na revista Critical Reviews in Analytical Chemistry, em 2022.

CRITICAL REVIEWS IN ANALYTICAL CHEMISTRY  
<https://doi.org/10.1080/10408347.2021.2023352>



REVIEW ARTICLE



### Extraction Induced by Emulsion and Microemulsion Breaking for Metal Determination by Spectrometric Methods – A Review

Franciele Rovasi Adolfo and Paulo Cícero do Nascimento

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, Rio Grande do Sul, Brasil

#### ABSTRACT

This review focuses on extraction induced by the destabilization of emulsified systems combined with spectrometric techniques for metal analysis in oily samples. This approach is based on the formation and breaking of an emulsion (extraction induced by emulsion breaking – EIEB) or microemulsion (extraction induced by microemulsion breaking – EIMB) to transfer the analytes from the oil sample to the aqueous phase, which is separated in the process. Its simplicity, speed, and low cost have contributed to its growing popularity among researchers. However, the potential of EIEB and EIMB is far from being fully exploited. Therefore, this paper aims to provide relevant information to expand the applicability of these methods. The principle of the methods is discussed, and a brief description of emulsified systems is presented. The parameters affecting the extraction efficiency and calibration strategy are also critically discussed. Furthermore, the analytical applications of the methods are reviewed. Trends and opportunities in this field are also considered.

#### KEYWORDS

EIEB; EIMB; metal extraction; oily samples; sample preparation method