



**Doutoranda:** Kassia Roberta Nogueira da Silva / **Orientador:** Prof. Dr. Jorge Luiz Raposo Júnior

### **Explorando a Microextração Líquido-Líquido Dispersiva Reversa para a Determinação de Metais em Derivados do Petróleo por Espectrometria Atômica**

O petróleo é constituído principalmente por hidrocarbonetos, mas apresenta uma pequena fração de substâncias com heteroátomos (S, N, O), ácidos carboxílicos e metais. Os metais estão presentes no petróleo e em seus derivados na forma de compostos organometálicos, quelatos, sais orgânicos e sais inorgânicos, podendo ocorrer de forma natural, serem adicionados no refino, estocagem, transporte ou na forma de aditivos. A determinação de espécies metálicas nos produtos da indústria petroquímica é essencial para avaliar a qualidade destes produtos, pois elas podem causar sérios problemas ambientais e à saúde humana, atuar na corrosão de peças dos motores, na oxidação dos combustíveis e na diminuição da estabilidade térmica. Devido à complexidade dos produtos derivados do petróleo, haja vista o elevado teor de carbono na matriz associado a baixos teores de espécies inorgânicas nesta classe de amostra, torna-se necessário utilizar procedimentos de preparo de amostra que permitam a determinação dos elementos de interesse com precisão e exatidão. Neste sentido, o objetivo do trabalho foi utilizar um procedimento de preparo de amostra não destrutivo, simples e miniaturizado, baseado na microextração líquido-líquido dispersiva reversa para determinação de Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, Pb e Zn em matrizes derivadas da indústria petroquímica empregando ICP OES. Para isso, as variáveis inerentes à R-DLLME foram otimizadas com auxílio da análise estatística multivariada aplicando um planejamento fatorial completo  $2^4$  seguido da matriz de *Doehlert*. As variáveis volume da solução extratora, proporção  $\text{HNO}_3$ :álcool isopropílico, concentração de  $\text{HNO}_3$  na solução extratora e tempo de agitação foram avaliadas utilizando uma solução de  $5,0 \text{ mg kg}^{-1}$  do material de referência certificado V21 + K em óleo mineral. O procedimento de R-DLLME otimizado consistiu em pesar massa de  $5,0 \text{ g}$  de amostra, adicionar  $1600 \mu\text{L}$  da solução extratora na proporção de  $3,75\%$  (v/v) de  $\text{HNO}_3$ :álcool isopropílico [3:1 (v/v)], submeter a mistura ao banho de aquecimento em  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  por  $10 \text{ min}$ , seguido de  $60 \text{ s}$  de agitação em vórtex,  $3 \text{ min}$  de sonicação a  $54 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $15 \text{ min}$  de centrifugação a  $3500 \text{ rpm}$ . O volume da fase aquosa obtida após o procedimento foi ajustado para  $15 \text{ mL}$  com água ultrapura. Em relação aos parâmetros instrumentais, foram obtidos desvios padrão relativos (%RSD) inferiores a  $8,57\%$ , coeficientes de correlação lineares superiores a  $0,9985$  e limites de quantificação inferiores a  $119,61 \mu\text{g L}^{-1}$ . Testes de adição e recuperação foram realizados para verificar a precisão e exatidão da metodologia proposta e os resultados obtidos compreenderam entre  $69,42$  e  $98,36\%$  com  $\% \text{RSD} < 6,39\%$ . A metodologia foi aplicada em amostras de gasolina de aviação (Avgás), óleo diesel (B8), gasolina comum, combustível de jato (JET-A1), óleo lubrificante e vaselina e os teores dos elementos variaram de  $0,1106 \pm 0,0064$  a  $671,9432 \pm 11,6848 \text{ mg kg}^{-1}$  Ca,  $0,0387 \pm 0,0023$  a  $0,0865 \pm 0,0026 \text{ mg kg}^{-1}$  K e  $0,0983 \pm 0,0008$  a  $244,90 \pm 9,43 \text{ mg kg}^{-1}$  Pb. As espécies Fe, Mg, Mn, Ni e Zn foram determinadas apenas na amostra de óleo lubrificante nas concentrações de  $0,0377 \pm 0,0025 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $1009,94 \pm 86,02 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $0,1544 \pm 0,0031 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $0,03950 \pm 0,0009 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $47,16 \pm 3,42 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente. O combustível de jato (JET-A1) apresentou concentração de  $0,07849 \pm 0,0040 \text{ mg kg}^{-1}$  Cu e  $0,0983 \pm 0,0008 \text{ mg kg}^{-1}$  Pb. As amostras de JET-A1 e Avgás atenderam às Resoluções da ANP 778/2019 e 5/2009, respectivamente. A relativa simplicidade do procedimento de R-DLLME pode ser uma alternativa viável em análise de rotina.

**Palavras-chave:** Preparo de amostra miniaturizado, R-DLLME, análise estatística multivariada, espécies metálicas, produtos petroquímicos, ICP OES.