



Roseli Martins de Souza

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA
DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO EM AMOSTRAS
OLEOSAS E PASTOSAS POR ICP OES e ICP- MS**

Tese de Doutorado

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química do Departamento de Química da PUC-Rio como parte dos requisitos parciais para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Ricardo Queiroz Aucélio
Co-Orientador: Carmem Lúcia Porto da Silveira

Rio de Janeiro
Março de 2007



Roseli Martins de Souza

**Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de
elementos-traço em amostras oleosas e pastosas por
ICP OES e ICP- MS**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de
Doutora em Química Analítica pelo Programa de Pós-Graduação em
Química da PUC - Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo
assinada.

Prof. Ricardo Queiroz Aucélio

Orientador
Departamento de Química - PUC - Rio

Profa. Carmem L. Porto da Silveira

Co-Orientadora
Departamento de Química - PUC - Rio

Profa. Isabel Maria N. da Silva Moreira

Departamento de Química - PUC - Rio

Prof. Norbert F. Miekeley

Departamento de Química - PUC - Rio

Prof. Adilson José Curtius

Centro de Ciências Físicas e Matemáticas
Departamento de Química – UFSC

Prof. Ricardo Erthal Santelli

Departamento de Geoquímica – UFF

Dr. Valnei Smarçaro da Cunha

INMETRO - Rio

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial de Pós-Graduação
do Centro Técnico Científico - PUC - Rio
Rio de Janeiro, 26 de março de 2007

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e dos orientadores.

Roseli Martins de Souza

Graduou-se em Engenharia Química na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ) em 1995. Obteve o título de Tecnólogo em Cervejaria pelo Senai em 1996. Desenvolveu projeto na área de espessantes associativos para perfuração de poços de petróleo e, posteriormente, supervisão, controle de qualidade e implantação do programa de qualidade total em processos da indústria cervejeira e alimentícia. Obteve o título de Mestre em Química pela PUC-Rio em 2003. Desenvolveu projeto na área de desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de elementos refratários em amostras de petróleo.

Ficha Catalográfica

Souza, Roseli Martins de

Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de elementos-traço em amostras oleosas e pastosas por ICP OES e ICP-MS / Roseli Martins de Souza ; orientador: Ricardo Queiroz Aucélio; co-orientador: Carmen Lúcia Porto da Silveira. – 2007.

187 f. : il. ; 30 cm

Tese (Doutorado em Química)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Amostras oleosas e

CDD: 540

Ao meu Deus por tudo.

Ao meu pai, Pedro (In memorian) e à minha mãe, Odeth, pela incansável dedicação
com minha formação e desenvolvimento.

Ao meu esposo, Marcos, e às minhas filhas, Victória e Anna Clara, pelo amor, apoio,
estímulo, confiança e compreensão à minha ausência.

Agradecimentos

Ao meu orientador, Professor Ricardo Queiroz Aucélio, pelo estímulo e parceria para a realização deste trabalho.

À minha co-orientadora e amiga, Professora Carmem Lúcia Porto da Silveira, pelo estímulo, confiança e carinho dispensados sempre a mim.

Ao CNPq e à PUC - Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

Ao Professor Norbert Miekeley pelo apoio constante e pelas importantes contribuições durante a realização deste trabalho.

Aos técnicos Maurício Dupim e Álvaro, pelo auxílio competente e dedicado nas análises e no treinamento, pela amizade e tranquilidade sempre presentes.

Aos alunos, Bárbara e André que, durante sua iniciação científica, contribuíram de forma significativa para a agilidade deste trabalho.

Aos meus pais, meu esposo, minhas filhas, por serem o motivo de todo meu estímulo.

Às minhas amigas Suzana Prado e Mônica de Jesus, pela amizade e encorajamento em todos os momentos.

Aos meus colegas da PUC - Rio, Mônica, Maurício, Ilfran, Bárbara, Daniele, Rodrigo, Álvaro, Heloísa, Paula, Vanessa, André, Anilton e Mariela pela amizade e incentivo.

Aos professores e funcionários do Departamento de Química da PUC - Rio, pela contribuição na minha formação acadêmica.

Aos professores que participaram da Comissão examinadora.

Resumo

Souza, Roseli Martins; Aucélio, Ricardo Queiroz. **Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de elementos-traço em amostras oleosas e pastosas por ICP OES e ICP-MS.** Rio de Janeiro, 2007, 187 p. Tese de Doutorado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Métodos de análise para determinação de elementos-traço em amostras oleosas e pastosas são necessários, por exemplo, no caso do petróleo e em suas frações mais pesadas, para os quais os elementos-traço indicam características do tipo do petróleo, correlacionando-o com a localização geográfica da jazida. Além disso, a quantificação destes elementos tem utilidade nas interpretações geoquímicas relacionadas com maturidade térmica, correlação óleo-óleo e migração primária e secundária do óleo e na obtenção de informações que permitem a criação de estratégias para realizar o refino do óleo, prevenindo contaminação dos catalisadores, corrosão de equipamento e potencial dano ambiental. No caso de óleos e gorduras vegetais, a presença destes elementos, mesmo em baixas concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$), pode acelerar processos oxidativos que geram peróxidos, aldeídos, cetonas, ácidos e epóxidos, que além de causarem a rancidez prematura dos óleos produzem efeitos patológicos no sistema digestivo e potencializam a ação de alguns carcinogênicos. As técnicas espectrométricas baseadas no uso do plasma (ICP OES e ICP-MS) estão entre as mais utilizadas na determinação de elementos-traço nesses tipos de amostra. Porém, os procedimentos de preparação de amostra mais tradicionalmente usados são os que destroem a matriz das amostras, solubilizando-as em ácidos inorgânicos fortes. Neste trabalho, novas estratégias de preparação de amostras de petróleo, óleo diesel, asfaltenos, óleos comestíveis, manteiga e margarina foram desenvolvidas visando à utilização do tradicional procedimento de nebulização de solução para introdução de amostra no plasma. No caso do óleo diesel, a estratégia avaliada foi a de preparação de amostras na forma de emulsão com n-propanol. Nesse caso, um planejamento fatorial indicou que fatores importantes para a determinação de elementos refratários foram tanto a massa de amostra na composição da emulsão (até 25% em massa) quanto a acidificação da emulsão. As amostras de óleo cru, óleos vegetais e gorduras vegetais foram preparadas como microemulsão em n-propanol. Alternativamente, um

procedimento de extração assistida por ultra-som foi desenvolvido. A emulsão de óleo cru com n-propanol mostrou ser um bom meio de estabilização dos analitos em solução. No caso da extração ácida assistida por ultra-som para óleo cru, um planejamento fatorial mostrou que os fatores importantes para a determinação de elementos-traço foram, o tempo de aquecimento da amostra, a concentração do ácido nítrico e a exposição ao ultra-som. Para as amostras de óleos e gorduras vegetais, a otimização das proporções de componentes na emulsão com n-propanol proporcionou boa estabilidade e homogeneidade das amostras de óleo de oliva e óleo de soja (6 % em massa de óleo) e para margarina e manteiga (5 % m/m de óleo). Para o método da extração ácida assistida por ultra-som, as condições otimizadas para a preparação da amostra permitiram também a análise por ICP-MS, cujos resultados são discutidos e comparados com os resultados obtidos por ICP OES. Para as amostras de asfaltenos, o procedimento proposto foi o de extração em HNO_3 concentrado assistida por ultra-som. Nesse caso, os mesmos parâmetros otimizados para o óleo cru foram usados. Os parâmetros operacionais foram otimizados para obtenção dos parâmetros de mérito, sendo a aplicação dos métodos propostos confirmada por testes de recuperação além de comparação com resultados obtidos com procedimentos tradicionais para esse tipo de amostra. Assim, nessa tese, foram desenvolvidos métodos para a determinação de Cr, Mo, V e Ti em óleo diesel e em óleo combustível, Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni, Ti, V e Zn em óleo cru, Fe, Ni e V em asfaltenos. Cd, Co, Cr, Cu, Mn e Ni foram determinados em óleos e gorduras comestíveis utilizando preparação de amostra como microemulsão em n-propanol. Já Al, Ca, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, V e Zn foram determinados após extração ácida assistida por ultra-som. As análises foram realizadas por calibração externa com padronização interna com Sc (no caso de ICP OES). O método da extração ácida assistida por ultra-som foi utilizado para análise de óleos e gorduras comestíveis por PN-ICP-MS. Nesse caso, utilizaram-se os mesmos parâmetros otimizados para a análise por ICP OES, porém usando o Rh como padrão interno. Foram determinados Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V e Zn em óleo de oliva, óleo de soja e margarina. Os limites de detecção dos métodos propostos foram da ordem de $\mu\text{g g}^{-1}$ e ng g^{-1} com recuperações entre 90 e 115 %.

Palavras-chave

Amostras oleosas e pastosas; elementos-traço; ICP OES; ICP-MS; emulsão; microemulsão; extração em meio ácido.

Abstract

Souza, Roseli Martins; Aucélio, Ricardo Queiroz. **Development of analytical methods for trace elements determinations in oily and viscous samples by ICP OES e ICP-MS.** Rio de Janeiro, 2007, 187 p. Tese de Doutorado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Analytical methods for the determination of trace elements in oily and viscous samples are necessary, for example, in the case of crude oil and its heavy fractions, where trace elements indicate specific oil characteristics and the geographic location of the natural deposit. Moreover, the quantification of these elements is relevant for geochemical interpretations concerning thermal maturity, oil-oil correlations and primary and secondary oil migration. Knowledge on trace element characteristics of crude oil is also important in oil refining strategies to prevent contamination of catalysts as well as equipment corrosion, and to minimize environmental pollution. In the case of vegetal oils and fats, the presence of certain elements, even in low concentrations ($\mu\text{g g}^{-1}$); can speed up oxidative processes and premature rancidity of oils, which may cause pathological effects in the digestive system, including cancer. Spectrometric techniques based on inductively coupled plasma (ICP OES and ICP-MS) are extensively used for determination of trace elements in such type of samples due to their sensitivities and multielemental features. In the case of oils and fats, the samples have to be generally decomposed by wet-ashing procedures with mineral acids, prior to the elemental determinations. In this work, new strategies for sample preparation of crude oil, diesel, asphaltenes, edible oils, butter and margarine have been developed, which allow the use of the traditional procedure for sample introduction into the ICP by solution nebulization. In the case of diesel oil, the proposed strategy was the preparation of samples as emulsions with n-propanol. Factorial design studies showed that the important factors for the quantitative determination of refractory metals were the sample amount in the emulsion (up to 25% in weight) and the acidification of the emulsion. Crude oil samples, vegetable oils and fats have been prepared as n-propanol microemulsions. Alternatively, an ultrasound-assisted trace metal extraction procedure was developed. The crude oil emulsions with n-propanol were found to be a good environment to keep the analytes in solution. In the case of the ultrasound-assisted acid extraction for crude oil, a

factorial design indicated that the important factors for the determination of trace elements have been the sample heating time, the nitric acid concentration and the ultrasound exposure time. For vegetable oils and fats, the optimization of the n-propanol emulsion components provided good stability and homogeneity olive and soy oils (6 % of oil in weight) and for margarine and butter (5 % of oil in weight). For the ultrasound-assisted acid extraction, the optimized conditions for sample preparation also allowed the analysis of the extracts by ICP-MS, which results were compared with the ones obtained by ICP OES. For asphaltene samples, the proposed procedure was the ultrasound- assisted acid extraction in concentrated HNO_3 using similar conditions employed for crude oil. The figures of merit for the proposed methods were achieved under optimized experimental and instrumental conditions and validations were performed by analysis of certified reference materials (when available), recovery tests, and by comparison of results obtained using traditional sample preparation procedures for this type of sample. Methods for the determination of Cr, Mo, V and Ti in fuel and diesel oils, for Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Mg, Ni, Ti, V and Zn in crude oil and for Fe, Ni and V in asphaltenes have been developed. Cd, Co, Cr, Cu, Mn and Ni in edible oils and fats have been determined using the micro-emulsification in n-propanol, while Al, Ca, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, V and Zn have been determined after acid extraction in HNO_3 . The analyses were carried out by using the external calibration method with internal standardization by Sc (in the case of ICP OES). The ultrasound-assisted acid extraction method for the analysis of edible oils and fats by ICP OES was also tested for pneumatic nebulization in ICP-MS, allowing the determination of Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V and Zn in olive oil, soy oil and margarine. The limits of detection of the proposed methods are of the order of $\mu\text{g g}^{-1}$ and ng g^{-1} , with recoveries between 90 and 115 %.

Key-words

Oily and viscous samples; trace elements; ICP OES; ICP-MS; emulsion; microemulsion; acid extraction.

Sumário

1 Introdução	21
1.1. Petróleo: Análise e especificações	23
1.1.1 Constituintes não-destiláveis	26
1.1.2 Classificação do petróleo	27
1.1.3 Elementos-traço em petróleo e sua importância	29
1.2 Óleos e gorduras comestíveis	36
1.2.1 Fatores biológicos importantes dos metais	37
2 Análise de amostras de óleo e de gorduras por espectrometria atômica	41
2.1. Desempenho das metodologias analíticas espectrométricas para a determinação de metais-traço em amostras de petróleo e derivados, e óleos e gorduras comestíveis.	41
2.1.1 Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)	42
2.1.2 Espectrometrias de Fluorescência Atômica Óptica e de Raios-X	43
2.1.3 Espectrometria de Emissão Óptica em ICP	44
2.1.4 Espectrometria de Massa em ICP	45
2.2. Técnicas de preparação de amostras de petróleo e derivados e óleos e gorduras comestíveis	46
2.2.1 Calcinação	47
2.2.2 Diluição direta em solventes orgânicos	49
2.2.3 Dissolução ácida da amostra	52
2.2.4 Extração ácida	55
2.2.5 Extração ácida assistida por ultra-som	57
2.2.6 Emulsificação da amostra	59
2.3 Objetivos	62
3 Materiais e métodos	64
3.1 Equipamentos	64

3.1.1 Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado	64
3.1.2 Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado	66
3.2 Reagentes, Soluções e Materiais	69
3.3 Procedimentos gerais	70
3.3.1 Óleo Diesel	70
3.3.2 Óleo Cru	73
3.3.3 Asfaltenos	76
3.3.4 Óleos e gorduras comestíveis	78
3.3.4.1 Emulsificação da amostra com Triton X-100	78
4 Resultados e discussão: Estudos preliminares	81
4.1 Interferências associadas às técnicas baseadas no uso do ICP	81
4.1.1 Interferências espectrais	81
4.2 Minimização de interferências não-espectrais	87
4.2.1 Padronização interna	87
4.2.2 Introdução de oxigênio no gás carreador e no gás auxiliar	88
4.2.3 Acidificação de amostras	91
4.3 Estudo das condições de cavitação do banho ultra-sônico	92
5 Resultados e discussão: Comparação entre dois procedimentos de emulsificação para a determinação de Cr, Mo, V e Ti em óleo diesel e óleo combustível por ICP OES utilizando planejamento fatorial	95
5.1 Otimizações experimentais	97
5.1.1 Composição das emulsões	97
5.1.2 Condições experimentais e instrumentais	98
5.2 Planejamento fatorial completo 2^3	99
5.3 Parâmetros de mérito	103
5.4 Desempenho analítico e considerações finais sobre o método	105
6 Determinação de metais-traço em amostras de óleo cru por dois diferentes métodos de preparação: emulsificação sem detergente	

e extração ácida assistida por ultra-som.	107
6.1 Determinação de Cd, Co, Cr, Fe, Mo, Ni, Ti, V e Zn em óleo cru usando ICP OES e introdução da amostra como microemulsão sem detergente	107
6.1.1 Otimização das microemulsões sem detergente	108
6.1.2 Estabilidade dos analitos na microemulsão	110
6.1.3 Desempenho analítico	112
6.1.4 Considerações sobre a utilização de microemulsão sem detergente para óleo cru	116
6.1.5 Estudos envolvendo ICP-MS	116
6.2 Determinação de elementos-traço em óleo cru por ICP OES usando extração ácida assistida por ultra-som	117
6.2.1 Variáveis experimentais críticas para extração ácida do óleo assistida por ultra-som	118
6.2.2 Planejamento fatorial	124
6.2.3 Avaliação da influência da posição dos tubos no banho ultra-sônico na extração ácida	126
6.2.4 Parâmetros de mérito	127
6.2.5 Aplicação	128
6.2.6 Considerações sobre o uso do procedimento de extração ácida assistida por ultra-som de metais-traço de óleo cru	130
6.3 Comparativo entre os dois métodos propostos, emulsificação sem detergente e extração ácida, em termos de aplicação na determinação de elementos-traço presentes em óleo cru	131
7 Determinação de Fe, Ni e V em asfaltenos por extração ácida assistida por ultra-som usando ICP OES	136
7.1 Amostra sólida de asfaleno	136
7.2 Condições experimentais e instrumentais	137
7.3 Parâmetros de mérito	138
7.3.1 Sensibilidade e precisão	138
7.3.2. Exatidão	139
7.4 Considerações sobre o método de extração assistida por	

ultra-som	139
8 Determinação de elementos-traço em óleos e gorduras comestíveis	142
8.1 Determinação de Cd, Co, Cr, Cu, Mn e Ni em óleos vegetais, margarina e manteiga após emulsificação com n-propanol e água por ICP OES	142
8.1.1 Otimização das condições experimentais	143
8.1.2 Estudo de correlação de sinais para as microemulsões	146
8.1.3 Análise de óleos e gorduras	149
8.1.4 Considerações finais sobre o método proposto	154
8.2 Determinação de Al, Ca, Cd, Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti, V e Zn em óleos vegetais e margarina através da extração ácida assistida por ultra-som pelas técnicas de ICP OES e de ICP-MS	155
8.2.1 Parâmetros de mérito	156
8.2.2 Aplicação analítica	160
9 Conclusões	163
10 Referências bibliográficas	168
11 Produção científica	184

Lista de Figuras

Figura 1 – Espectrômetro de Emissão Óptica, P1000 (Perkin Elmer), do laboratório de ICP OES da PUC-Rio.	65
Figura 2 – Espectrômetro de Massa, Elan 5000 (Perkin Elmer-Sciex), do laboratório de ICP-MS da PUC-Rio.	68
Figura 3 – Calibração das vazões de oxigênio no rotâmetro	90
Figura 4. Esquema de montagem para introdução de oxigênio na vazão de argônio auxiliar	91
Figura 5 – Banho ultra-sônico utilizado neste trabalho	93
Figura 6. Resultados do teste de erosão do alumínio pela cavitação do banho de ultra-som em função do tempo.	94
Figura 7. Microemulsão de óleo cru em n-propanol	109
Figura 8. Variação da intensidade de emissão do analito (Mo, Zn, Cd, Ti, Ni, V, Fe, Mn, Cr) em função do tempo, em óleo cru dissolvido em tolueno e preparado como microemulsão em n-propanol, fortificados com padrão organometálico ($5 \mu\text{g g}^{-1}$).	111
Figura 9. Recuperações de elementos traço de óleo cru em função do tempo de sonicação usando ácido nítrico como meio líquido em duas diferentes concentrações (6 ou 16 mol L^{-1}): metais refratários Cd, Fe, Mn, Ni e Zn. Tempo de pré-aquecimento (30 min) a 85°C .	122
Figura 10. Recuperações de elemento traço de óleo cru em função do tempo de sonicação usando ácido nítrico como meio líquido em duas diferentes concentrações (6 ou 16 mol L^{-1}): metais refratários Cr, Mo, V e Ti. Tempo de pré-aquecimento (30 min) a 85°C .	123
Figura 11. Estudo comparativo de desempenho entre Ultra-som (US) e Vórtex na extração de Ni e V do NIST 1634c.	141
Figura 12. Emulsões em Triton X-100 de óleo de oliva e de óleo de soja; e microemulsões em n-propanol de óleo de oliva e de óleo de soja	145
Figura 13. Emulsões de margarina em Triton X-100, bem como em n-propanol	146

Figura 14. Estudo comparativo de sinais obtidos para Cd, Co, Cr, Cu, Mn e Ni ($10 \mu\text{g g}^{-1}$) em óleo de oliva (azeite) e óleo de soja emulsificados em n-propanol, em solução aquosa e em solução aquosa de n-propanol.

148

Lista de Tabelas

Tabela 1: Análise elementar de óleo cru típico (fração de massa em %) ⁸	26
Tabela 2 - Parâmetros operacionais do ICP-MS	68
Tabela 3 - Linhas selecionadas para os elementos a serem determinados por ICP OES – Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Ti, V e Zn	83
Tabela 4. Razão m/z dos elementos determinados por ICP-MS.	85
Tabela 5. Variáveis e seus níveis para o planejamento fatorial 2 ³	96
Tabela 6. Planejamento experimental e resultados do planejamento fatorial 2 ³ para emulsão com detergente preparada com Triton X-100.	100
Tabela 7. Planejamento experimental e resultados do planejamento fatorial 2 ³ para emulsão sem detergente preparada com n-Propanol	100
Tabela 8. Efeitos principal e de interação e seus erros-padrão (%) para emulsão em Triton X-100	102
Tabela 9. Efeitos principal e de interação e seus erros-padrão (%) para emulsão em n-propanol	102
Tabela 10. Parâmetros analíticos de mérito	104
Tabela 11. Recuperações percentuais para alguns elementos usando diferentes procedimentos de preparação da amostra (n = 4; p = 95 %, nível de fortificação: 5 µg g ⁻¹ concentração final do analito).	106
Tabela 12. Limites de detecção e quantificação para os analitos usando o método de microemulsão em n-propanol por ICP OES na microemulsão	112
Tabela 13. Recuperações (n=3) dos analitos para MRC NIST 1634c	113
Tabela 14. Recuperações dos analitos (n=3, t=95%) para óleos crus fortificados com Conostan S-21 (5 µg g ⁻¹)	115
Tabela 15. Planejamento experimental e resultados do planejamento fatorial 2 ³ para extração ácida assistida por ultra-som	121
Tabela 16. Efeitos principais e de interação e seus desvios-padrão (%) para metais-traço por extração ácida assistida por ultra-som	121
Tabela 17. Limites de detecção e quantificação para os analitos usando o método de extração ácida por ICP OES na solução ácida	128
Tabela 18. Recuperações (n = 3) em MRC NIST 1634c e em amostras de	

óleo cru fortificadas ($5 \mu\text{g g}^{-1}$) comparando a metodologia da extração ácida com a decomposição ácida	129
Tabela 19 - Limites de detecção em $\mu\text{g g}^{-1}$, obtidos para Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni, Ti, V e Zn na amostra pelas metodologias desenvolvidas (emulsão em n-propanol e extração ácida assistida por ultra-som) e pela já estabelecida (decomposição ácida por micro-ondas)	132
Tabela 20 - Determinação da concentração de Cd, Fe, Mn, Mo em amostra original de óleo cru I (n=3)	134
Tabela 21- Determinação da concentração de Ni, Ti, V e Zn em amostra original de óleo cru I (n=3)	135
Tabela 22. Condições experimentais utilizadas para extração assistida por ultra-som de Fe, Ni e V em asfalto.	137
Tabela 23- Estudo comparativo de parâmetros analíticos de mérito obtidos para amostra de asfaltos entre o método de extração ácida e da diluição direta	138
Tabela 24. Concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$), n=3 para Fe, Ni e V determinados em asfaltos	139
Tabela 25 - Comparação de resultados de recuperação (n=3) de metais-traço de MRC NIST 1634c obtidos com extração ácida assistida por ultra-som (20 min) e por agitação vórtex (50 min).	141
Tabela 26 – Determinação das concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Cd, Co, Cr, Cu, Mn e Ni nas amostras de óleo de oliva, óleo de soja, margarina e manteiga	150
Tabela 27. Parâmetros analíticos de mérito para Cd, Co, Cr, Cu, Mn e Ni nas microemulsões, emulsões e nas amostras (fator de diluição de 20 X)	150
Tabela 28. Equações de regressão linear e coeficientes de determinação das curvas de calibração preparadas com padrões inorgânicos	151
Tabela 29 - Recuperações do analito (%) para óleos comestíveis e gorduras fortificados (95 %, n=4)	158
Tabela 30 - Condições experimentais utilizadas para extração assistida por ultra-som de elementos-traço em óleos e gordura comestíveis (5,00 g de óleo ou 0,50 g de margarina para 10 mL de solução ácido nítrico).	161
Tabela 31. Parâmetros de mérito das curvas de calibração externa com padrões inorgânicos em soluções de HNO_3 $2,7 \text{ mol L}^{-1}$ e por soluções de Triton X-100 por ICP OES	162

Tabela 32 - Parâmetros de mérito das curvas de calibração externa com padrões inorgânicos em soluções de HNO_3 2,7 mol L^{-1} por ICP-MS.	163
Tabela 33- Estudo comparativo de parâmetros analíticos de mérito obtidas para o método de extração ácida em óleo de oliva, óleo de soja e margarina por ICP OES e por ICP-MS	164
Tabela 34 - Concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$) de elementos-traço nas amostras de óleo de oliva, óleo de soja e margarina por ICP OES e ICP-MS	166
Tabela 35- Estudo comparativo de parâmetros analíticos de mérito obtidos para o método de extração ácida em óleo de oliva, óleo de soja e margarina entre ICP OES e ICP-MS	167
Tabela 36. Resumo das metodologias desenvolvidas	169

Lista de Abreviatura

ICP OES – Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado.

ICP-MS – Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado.

ICP – Plasma Indutivamente acoplado.

RF – Radiofrequência

DPEP – Deoxofiloeritoetioporfirina

SOD – Superóxido Dismutase

AAS – Espectrometria de Absorção Atômica

FAAS – Espectrometria de Absorção Atômica com Chama

ET – Atomizador Eletrotérmico

ET AAS – Espectrometria de Absorção Atômica com Atomizador Eletrotérmico

HR-CS ET AAS – Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Atomização Eletrotérmica e Fonte Contínua

SOAP – Programa para Análise de Óleos por Espectrometria

AFRX – Espectrometria de Fluorescência Atômica de Raios X

AOCS – American Oils Chemists Society

CV AAS – Espectrometria de Absorção Atômica com Vapor Frio

LD – Limite de Detecção

MIBK – Metil Iso Butil Cetona

US – Ultra-som

USN – Nebulizador Ultra-Sônico

LQ – Limite de Quantificação

ETV-ICP-MS – Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado com Vaporização Eletrotérmica

DC – Corrente Direta

SDS – Dodecil Sulfato de Sódio

QAV – Querosene de Aviação

MRC – Material de Referência Certificado

BEC – Concentração Equivalente ao Branco

PCA – Análise de Componentes Principais

FA – Análise de Fatores

RSD – Desvio Padrão Relativo

BLH – Balanço Lipofílico-Hidrofílico

PTFE - Politetrafluoroetileno