



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO QUÍMICA - BACHARELADO

Caroline Gonçalves

**Determinação de chumbo em cascalhos de perfuração de poços de petróleo
por GF AAS após extração com solvente eutético profundo**

Florianópolis
2023

Caroline Gonçalves

**Determinação de chumbo em cascalhos de perfuração de poços de petróleo
por GF AAS após extração com solvente eutético profundo**

Trabalho de Conclusão de Curso submetido ao curso de Química – Bacharelado do Centro de Ciências Físicas e Matemáticas da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Química

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Sidinei Chaves
Coorientador: Dr. Bruno Luís Ferreira

Florianópolis

2023

Gonçalves, Caroline

Determinação de chumbo em cascalhos de perfuração de poços de petróleo por GF AAS após extração com solvente eutético profundo / Caroline Gonçalves ; orientador, Eduardo Sidinei Chaves, coorientador, Bruno Luís Ferreira, 2023.

58 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Graduação em Química - Bacharelado, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

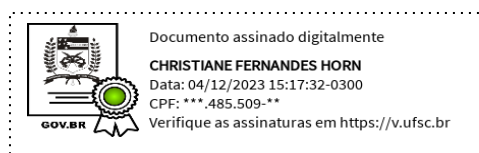
1. Química - Bacharelado. 2. Solvente eutético profundo. 3. Metais. 4. Extração assistida por ultrassom. 5. Análise espectrométrica. I. Chaves, Eduardo Sidinei. II. Ferreira, Bruno Luís. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Química - Bacharelado. IV. Título.

Caroline Gonçalves

**Determinação de chumbo em cascalhos de perfuração de poços de petróleo por GF
AAS após extração com solvente eutético profundo**

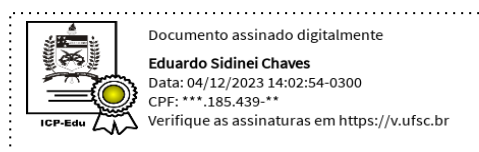
Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do título de Bacharel em Química e aprovado em sua forma final pelo Curso Química – Bacharelado.

Florianópolis, 04 de Dezembro de 2023



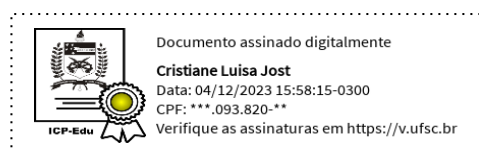
Coordenação do Curso

Banca examinadora

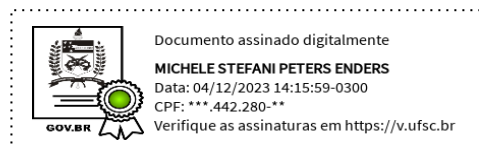


Prof. Dr. Eduardo Sidinei Chaves

Orientador



Prof.(a) Dr.(a) Cristiane Luisa Jost
Universidade Federal de Santa Catarina



Prof.(a) Dr.(a) Michele Stéfani Peters Enders
Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 2023.

A meus pais, Ivo e Sirlei, por todo amor e incentivo

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida, pela saúde, pelas maravilhosas oportunidades concedidas e pelo acolhimento;

À minha família, que me incentivou e deu o suporte necessário, sempre com muito amor envolvido. Obrigada por serem pais incríveis, vocês são minha base e minha maior fonte de inspiração;

Ao professor e orientador Dr. Eduardo S. Chaves pelo acolhimento, empatia, incentivo e aprendizado que tive desde quando cheguei à UFSC. Agradeço pelo suporte em todas as etapas mais importantes da minha vida e por ser um profissional incrível, mas acima de tudo, agradeço por seu amor de pai. Se não fosse por você, nenhuma das coisas boas teriam acontecido;

Ao Dr. Bruno L. Ferreira pela coorientação, suporte e ensinamentos durante a realização deste trabalho. Obrigada pelo tempo cedido, pelas correções, sugestões de melhoria e incentivo, você é um exemplo para mim;

A todos os colegas, professores e amigos do Laboratório de Espectrometria Atômica e de Massa, pelas inúmeras risadas, acolhida e pelos momentos de troca de conhecimento e experiência. Em especial, agradeço aos amigos Eduardo Macedo, Morgana L. da Rocha e Renan G. Marim por serem essenciais nessa jornada, tanto no quesito pessoal, quanto profissional. Levarei vocês para sempre, com muito amor e carinho;

Aos docentes, técnicos, e colegas do departamento de Química da UFSC, que contribuíram para minha formação;

Ao Jackson D. Wrublak e à sua família pelo acolhimento, amor e cumplicidade nessa importante reta final. Obrigada por serem minha segunda família;

Ao CNPq, pelo auxílio financeiro;

À UFSC, pela oportunidade e ensino de qualidade ofertados.

RESUMO

Um método ambientalmente amigável foi desenvolvido, utilizando o procedimento de extração assistida por ultrassom com solvente eutético profundo (DES-UAE) para a determinação de chumbo (Pb) em cascalhos de poços de perfuração (CP) *onshore* e *offshore* por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GF AAS). Neste estudo, 50 mg da amostra de cascalhos de poços de perfuração em 2,50 g de DES diluído (30% m/m de água) foram submetidos a extração assistida por ultrassom (UAE) a 80 ± 5 °C durante 50 min. O efeito dos parâmetros de extração temperatura, tempo e proporção de água no DES foram avaliados utilizando o modelo de planejamento Box-Behnken. A concentração de chumbo foi determinada por GF AAS, utilizando Pd (0,015 mg para um volume de injeção de 10 µL) como modificador químico, nas temperaturas de pirólise de 900 °C e atomização de 2100 °C. Os resultados demonstraram que o DES formado por cloreto de colina (ChCl) e ácido oxálico (Oxa), numa razão molar de 1:1, utilizando UAE apresentou maior eficiência de extração. Os limites de detecção (LOD) e quantificação obtidos foram $0,2 \mu\text{g g}^{-1}$ e $0,5 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. A exatidão do método foi avaliada através da análise de amostras certificadas, com valores de concordância na faixa de 104 a 106%, e comparando os resultados com os obtidos após digestão ácida, sem diferença significativa (teste t, a 95% de nível de confiança). As concentrações obtidas para os poços foram de 1,64 - 168,39 $\mu\text{g g}^{-1}$ (*offshore*) e de 1,14 - 2,98 $\mu\text{g g}^{-1}$ (*onshore*). O método foi aplicado para a determinação de Pb em amostras de cascalhos de poços de perfuração de diferentes profundidades, tendo as concentrações de Pb obtidas variando de 1,48 a 11,03 e de 131,67 a 168,39 $\mu\text{g g}^{-1}$ para amostras de poços *onshore* e *offshore*, respectivamente. Em relação aos princípios da química verde, o método apresentou nota de 0,56, sendo superior ao método convencional de digestão ácida em bloco digestor (0,38), atendendo a vários princípios da química analítica verde. Sendo assim, o método DES-UAE para extração de Pb em CP mostrou ser eficaz, simples e ambientalmente amigável.

Palavras-chave: solvente eutético profundo; extração assistida por ultrassom; metais; análise espectrométrica, cascalhos de perfuração

ABSTRACT

An environmentally friendly method was developed using a deep eutectic solvent ultrasound-assisted extraction procedure (DES-UAE) for lead (Pb) determination in onshore and offshore drill cuttings (CP) by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF AAS). In this study, 50 mg of the drill cutting sample in 2,50 g of diluted DES (30% w/w of water) was subjected to ultrasound-assisted extraction (UAE) at 80 ± 5 °C for 50 min. The effects of the extraction parameters temperature, time, and proportion of water in the DES were evaluated using the Box-Behnken experimental design. Lead concentration was determined by GF AAS, using Pd (0,015 mg for an injection volume of 10 μ L) as a chemical modifier at 900 °C pyrolysis and 2100 °C atomization temperatures. The results demonstrated that DES formed by choline chloride (ChCl) and oxalic acid (Oxa), in a molar ratio of 1:1, using UAE showed greater extraction efficiency. The limits of detection (LOD) and quantification obtained were 0,2 μ g g⁻¹ and 0,5 μ g g⁻¹, respectively. The method's accuracy was evaluated through the analysis of certified samples, ranging from 104 to 106% recovery values, and by comparing the results with those obtained after acid digestion, with no significant difference (t-test, at 95% of confidence level). The concentrations obtained for the wells were 1,64 – 168,39 μ g g⁻¹ (offshore) and 1,14 – 2,98 μ g g⁻¹ (onshore). The method was applied to determine Pb in DC samples from drilling wells at different depths, the obtained Pb concentrations ranging from 1,48 to 11,03 and 131,67 to 168,39 μ g g⁻¹ for samples from onshore and offshore wells, respectively. In relation to principles of green chemistry, the method scored 0,56, which was higher than the conventional acid digestion method in a digestion block (0,38), meeting several principles of green analytical chemistry. Thus, the DES-UAE method for extracting Pb from CP proved to be effective, simple and environmentally friendly.

Keywords: deep eutectic solvent; ultrasound-assisted extraction; metals; spectrometric analysis, drill cuttings

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração simplificada do processo de perfuração	19
Figura 2 - Estruturas químicas de diferentes aceptores (HBA) e doadores (HBD) de ligação hidrogênio capazes de formar diferentes solventes eutéticos.....	22
Figura 3 - Efeito da extração assistida por ultrassom (UAE) e DES (ChCl:Oxa (1:1) e ChCl:Ureia (1:2)), na extração de Pb de CP. Condições de extração: temperatura (80 ± 5 °C), tempo de extração (1h), massa de CP (50 mg) e massa de DES (2,50 g) ..	35
Figura 4 - Gráfico de Pareto para os parâmetros avaliados no delineamento experimental Box-Behnken para DES-UAE para extração de Pb	37
Figura 5 - Superfícies de resposta do planejamento Box-Behnken para DES-UAE. Efeitos de interação entre (a) temperatura vs. tempo e (b) % de água no DES (m/m) vs. temperatura	38
Figura 6 - Espectro FTIR do ácido oxálico (Oxa), cloreto de colina (ChCl), solvente eutético puro (DES) e solvente eutético diluído (30% m/m de água).	40
Figura 7 - Curvas de pirólise e atomização obtidas para as soluções aquosas padrão ($50 \mu\text{g L}^{-1}$) e o extrato de amostra utilizando DES. As temperaturas de pirólise e atomização utilizadas foram, respectivamente, 900 °C e 2100 °C.....	42
Figura 8 - Gráfico gerado pela calculadora AGREE. (a) Análise da DES-UAE (b) Análise da digestão ácida em bloco digestor (c) Relatório geral com cada pontuação	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Aplicação de diferentes DES no preparo de amostras para posterior análise espectrométrica elementar	25
Tabela 2 - Variáveis e níveis avaliados no planejamento Box-Behnken para preparo de amostras utilizando DES	32
Tabela 3 - Programa de temperaturas otimizado para determinação de Pb por GF AAS	33
Tabela 4 - Delineamento experimental Box-Behnken com variáveis reais e codificadas, e concentração de Pb	36
Tabela 5 - Parâmetros de mérito para o método proposto utilizando DES-UAE e determinação por GF AAS, e utilizando digestão ácida e análise por ICP-MS	43
Tabela 6 - Concentração de Pb para amostras certificadas (CRM) e porcentagem de concordância com as concentrações expressas no material certificado após DES-UAE	44
Tabela 7 - Concentração de Pb em amostras CP de poços <i>offshore</i> e <i>onshore</i> obtidas por DES-UAE e GF AAS	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA-LPME	Microextração de Fase Líquida Assistida por Ar (<i>Air-Assisted Liquid Phase Microextraction</i>)
AAS	Espectrometria de Absorção Atômica (<i>Atomic Absorption Spectrometry</i>)
ANOVA	Análise da Variância (<i>Analysis of Variance</i>)
ChCl	Cloreto de Colina (<i>Choline Chloride</i>)
CP	Cascalho de Perfuração
CRM	Material de Referência Certificado (<i>Certificate Material Reference</i>)
DES	Solvente Eutético Profundo (<i>Deep Eutectic Solvent</i>)
DLLME	Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (<i>Dispersive Liquid-Liquid Microextraction</i>)
DRX	Difração de Raios-X (<i>X-Ray Diffraction</i>)
ET AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica (<i>Electrothermal Atomic Absorption Spectrometric</i>)
F AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização em Chama (<i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>)
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (<i>Fourier-Transform Infrared Spectroscopy</i>)
HBA	Aceptor de Ligação de Hidrogênio (<i>Hydrogen Bond Acceptor</i>)
HBD	Doador de Ligação de Hidrogênio (<i>Hydrogen Bond Donor</i>)
ICP OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Sepctroscopy</i>)
ICP-MS	Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>)
LOD	Limite de Detecção (<i>Limit of Detection</i>)
LOQ	Limite de Quantificação (<i>Limit of Quantification</i>)
RSD	Desvio Padrão Relativo (<i>Relative Standard Deviation</i>)
UAE	Extração Assistida por Ultrasom (<i>Ultrasound-Assisted Extraction</i>)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	18
2.1	RESÍDUO DA INDÚSTRIA DE ÓLEO E GÁS.....	18
2.2	SOLVENTE EUTÉTICO PROFUNDO (DES).....	20
2.2.1	Propriedades e síntese	21
2.2.2	Aplicações.....	24
2.2.3	Análise elementar por espectrometria atômica.....	26
2.3	QUÍMICA ANALÍTICA VERDE	27
3	OBJETIVOS.....	29
3.1	OBJETIVO GERAL	29
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	29
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
4.1	AMOSTRAS.....	30
4.2	INSTRUMENTAÇÃO	30
4.3	MATERIAIS E REAGENTES	31
4.4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	31
4.4.1	Preparação, e caracterização do DES	31
4.4.2	Otimização do processo de extração	32
4.4.3	Parâmetros instrumentais e quantificação	33
4.4.4	Verificação da exatidão e precisão	33
4.4.5	Análise estatística	34
4.4.6	Avaliação dos princípios da química analítica verde.....	34
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
5.1	AVALIAÇÃO DO SOLVENTE EUTÉTICO PROFUNDO.....	35
5.2	OTIMIZAÇÃO DA EXTRAÇÃO	36
5.3	CARACTERIZAÇÃO DO SOLVENTE EUTÉTICO PROFUNDO POR FTIR	40
5.4	AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS INSTRUMENTAIS: CONDIÇÕES DE PIRÓLISE E ATOMIZAÇÃO	41
5.5	PARÂMETROS DE MÉRITO, PRECISÃO E EXATIDÃO	43
5.6	APLICAÇÃO ANALÍTICA	45
5.7	ANÁLISE DO PERFIL DE QUÍMICA ANALÍTICA VERDE	46

6	CONCLUSÃO	49
	REFERÊNCIAS	50

1 INTRODUÇÃO

O petróleo é um dos recursos energéticos naturais que possui maior importância no desenvolvimento econômico mundial. Entretanto, a exploração, extração e produção realizadas em indústrias de óleo e gás geram grandes quantidades de resíduos que requerem atenção em consequência dos riscos associados à contaminação do meio ambiente (Cochrane *et al.*, 2019; Kogbara *et al.*, 2016; Martins *et al.*, 2015).

O cascalho de perfuração (CP) é um resíduo resultante da etapa de perfuração de poços de petróleo. Esse resíduo apresenta potenciais contaminantes, como metais e compostos orgânicos potencialmente tóxicos, que variam conforme a formação rochosa fragmentada e o tipo do fluido de perfuração utilizado (Cochrane *et al.*, 2019; Stuckman *et al.*, 2019).

Durante o processo industrial, o cascalho passa por etapas de separação, para que o fluido responsável por transferir os fragmentos de rocha da base até a superfície retorne ao processo de perfuração do poço (Stuckman *et al.*, 2019, Fontana *et al.*, 2021). No entanto, parte do fluido que contém aditivos como barita (BaSO_4) e cloreto de potássio (KCl) permanece aderido ao cascalho, que após o processo de perfuração, adquire grande variedade de minerais, presença de óleo e gases dissolvidos, e metais potencialmente tóxicos, como Pb, Ni, Cd e Zn (Njuguna *et al.*, 2022; Marim *et al.*, 2023).

Os metais com elevado potencial tóxico, como o Pb, não são considerados essenciais às funções metabólicas, além de serem tóxicos em baixas concentrações e possuírem capacidade de bioacumulação, afetando o ecossistema e podendo causar problemas aos humanos, como câncer e danos renais (Elgarahy *et al.*, 2021). Portanto, a extração e o monitoramento de elementos potencialmente tóxicos são fundamentais.

Devido a sua composição química, rica em compostos potencialmente tóxicos, o CP acaba sendo prejudicial ao meio ambiente caso não seja adequadamente tratado e armazenado, uma vez que é produzido em grandes quantidades (Ball; Stewart; Schliephake, 2012; Jones *et al.*, 2021; Lv *et al.*, 2022; Xie *et al.*, 2021). Sendo assim, o desenvolvimento de metodologias que sejam capazes de monitorar as concentrações de elementos potencialmente tóxicos a fim de adequar a destinação de resíduos sólidos à legislação ambiental é de extrema importância.

Nesse sentido, diferentes técnicas foram descritas na literatura para o preparo de amostras de CP, como processos de digestão assistida por micro-ondas (Fontana *et al.*, 2021) e piroidrólise (Marim *et al.*, 2023). Além disso, para extração e posterior determinação de metais em amostras complexas provenientes da indústria de óleo e gás como lama oleosa e petróleo leve e bruto, são reportados trabalhos que utilizam extração assistida por ultrassom (Scharf *et al.*, 2021) e digestão por combustão induzida por mediação do micro-ondas (Pereira *et al.*, 2010).

Entretanto, devido à complexidade da amostra de CP, poucos são os trabalhos reportados que abordam técnicas ambientalmente amigáveis para a extração e determinação de elementos presentes nesse resíduo, pois utilizam processos laboriosos que requerem altas pressões e altas concentrações e/ou grande volume de ácidos. Nesse contexto, o uso de solventes conexos à química verde, combinados às técnicas analíticas, surgem como alternativa às técnicas previamente descritas para a determinação de elementos potencialmente tóxicos em cascalho.

Dentre as recentes alternativas ecológicas para o preparo e tratamento de amostras, os solventes eutéticos profundos (DES) ganham destaque, visto que possuem vantagens comparados aos solventes orgânicos convencionais e aos líquidos iônicos, como biocompatibilidade, biodegradabilidade, estabilidade em água, síntese rápida e baixo custo, sendo aplicado em diversas áreas como síntese orgânica, processamento de biocombustíveis e catálise (Andrade; Monteiro; Merib, 2022; Kazi *et al.*, 2019).

Os DES geralmente são misturas binárias ou ternárias formados por um doador de ligação de hidrogênio (HBD) e um acceptor de ligação de hidrogênio (HBA), e formam solventes com pontos de fusão mais baixos comparados aos reagentes de partida isolados. As proporções molares de 1:1 e 1:2 normalmente formam misturas eutéticas líquidas e estáveis à temperatura ambiente (Andrade; Monteiro; Merib, 2022). Diversos trabalhos apontam que as proporções dos DES ChCl:Oxa e ChCl:Ureia de 1:1 e 1:2, respectivamente, apresentam os melhores resultados para a extração de metais em amostras de alimentos e ambientais (Altunay; Elik; Gürkan, 2019b; Karimi, *et al.*, 2015; Karimi; Dadfarnia; Shabani, 2016; Zhang *et al.*, 2012).

Combinado com os DES, diferentes técnicas analíticas como espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS), espectrometria eletrotérmica de absorção atômica (ET AAS) e espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) podem ser utilizadas para a determinação e quantificação de

metais em diferentes amostras, como alimentos (Altunay; Elik; Gürkan, 2019a; Elahi *et al.*, 2021; Memon *et al.*, 2019; Sorouraddin *et al.*, 2020; Zounr *et al.*, 2018a), água e medicamentos (Pinheiro *et al.*, 2021; Yousefi; Zolfonoun, 2021), apresentando baixos limites de detecção.

Vários trabalhos são reportados na literatura utilizando espectrometria de absorção atômica (AAS) combinados à prévia extração por DES, apresentando boa compatibilidade, principalmente utilizando a técnica com atomização em chama convencional (F AAS) (Alothman *et al.*, 2020; Çitak; Sabanci, 2021; Elik; Bingöl; Altunay, 2021; Lashari *et al.*, 2021). Entretanto, devido às limitações da F AAS relacionadas às altas diluições da fase rica em DES e à baixa sensibilidade, a espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite (GF AAS) é uma alternativa para análise de amostras complexas, uma vez que o programa de temperaturas possibilita a eliminação da matriz e determinação do analito com mínimo preparo de amostra, contornando problemas relacionados a pequenas quantidades de amostra e sensibilidade.

Devido à complexidade das amostras de CP, a etapa de preparo de amostras é fundamental para que haja compatibilidade entre solvente extrator, amostra e técnica analítica. Nesse sentido o trabalho teve por objetivo, desenvolver um método para a determinação de Pb em amostras de cascalhos de poços de perfuração, utilizando solventes eutéticos profundos para extração do analito e posterior quantificação por GF AAS.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 RESÍDUO DA INDÚSTRIA DE ÓLEO E GÁS

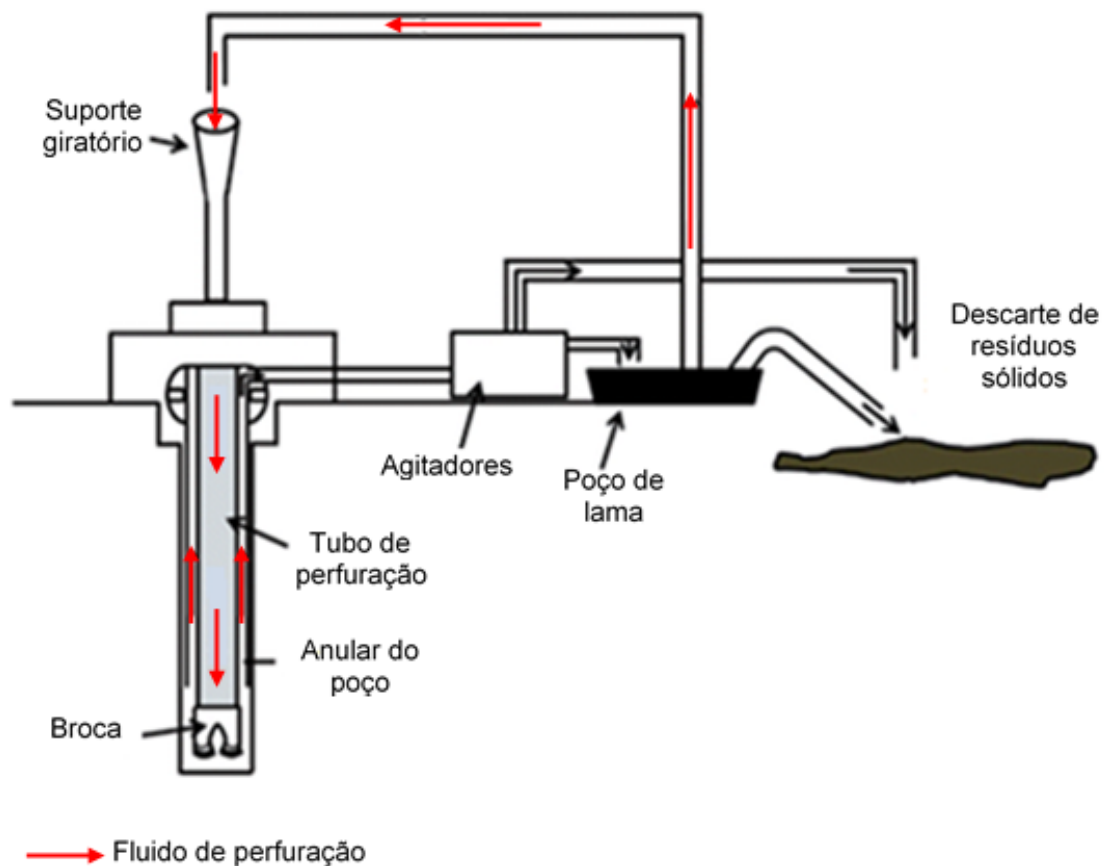
O petróleo é um dos recursos naturais não renováveis mais importantes da atualidade, sendo responsável por aproximadamente 65% da capacidade total de produção energética mundial (Luo *et al.*, 2021). A exploração desse combustível fóssil é dividida em várias etapas, que envolvem diversos processos, desde a perfuração do poço até o refino do produto bruto (Ball; Stewart; Schliephake, 2012).

Durante a perfuração dos poços, à medida que a broca de perfuração é pressionada contra a rocha, ocorre a produção de fragmentos conhecidos como CP - termo utilizado na indústria para qualquer tipo de resíduo retirado do poço, independentemente da sua granulometria (Alves; Petri Júnior, 2021; Bandeira, 2019). Neste processo, fluidos de perfuração são bombeados para o poço, a fim de lubrificar a broca, estabilizar o poço e controlar a pressão. O fluido também auxilia no transporte do CP para a superfície, onde é feita uma separação para o fluido retornar ao processo. Uma representação esquemática do processo de perfuração é apresentada na Figura 1 (Ball; Stewart; Schliephake, 2012).

A primeira etapa de separação ocorre de modo simples, onde o fluido é separado do cascalho através da peneiração (Ball; Stewart; Schliephake, 2012). Apesar do sistema de controle de sólidos envolver diversas técnicas para separação do fluido, como agitadores de xisto, hidrociclones e centrífugas (Santos *et al.*, 2014), uma parte do fluido permanece aderida ao cascalho (Bandeira, 2019), o que acaba dificultando o processo de tratamento e descarte correto desse tipo de resíduo (Ball; Stewart; Schliephake, 2012).

Os resíduos de perfuração eram inicialmente descartados diretamente nos oceanos, porém, nas décadas de 70 e 80, pesquisas demonstraram que esses resíduos poderiam acarretar efeitos indesejáveis, afetando o ecossistema diretamente (Ball; Stewart; Schliephake, 2012), além de apresentarem propriedades tóxicas mutagênicas e cancerígenas, devido à presença de elementos potencialmente tóxicos, mesmo em baixas concentrações, como o caso do Pb (Costa *et al.*, 2023).

Figura 1 - Ilustração simplificada do processo de perfuração



Fonte: adaptado de Ball; Stewart; Schliephake (2012)

Elementos como Cd, Ni, Hg e Pb são considerados potencialmente tóxicos, podendo causar graves problemas à saúde, como danos renais, hepáticos e gastrointestinais, além de elevarem o número de casos de câncer. Sendo assim, é indiscutível a necessidade de controle desses metais, uma vez que diversas fontes podem ser seus precursores, como os CP provenientes da indústria de óleo e gás (Ball; Stewart; Schliephake, 2012; Yang *et al.*, 2022). Entretanto, vale ressaltar que os contaminantes presentes dependem fortemente da formação rochosa e do fluido

utilizado (Luo *et al.*, 2021). Além disso, devido à complexidade e toxicidade da matriz, o cascalho não pode ser descartado em aterros comuns (Lv *et al.*, 2022).

Diversas técnicas para tratamento de resíduos perigosos estão reportadas na literatura, entre estas, encontram-se a incineração, estabilização, solidificação e encapsulamento (Bandeira, 2019). Entretanto, técnicas que utilizam processos ambientalmente amigáveis para controle de metais ainda são limitadas (Almeida; Araújo; Medeiros, 2017). Assim, expressa-se a necessidade do desenvolvimento de metodologias analíticas eficientes e capazes de garantir o monitoramento da concentração de elementos potencialmente tóxicos nestes resíduos, para atender à legislação ambiental.

Nos processos químicos convencionais, diferentes procedimentos de preparo de amostra são utilizados, a fim de dissolver amostras, extrair compostos, realizar limpezas ou separar misturas. Na literatura, processos de digestão ácida assistidos por micro-ondas são muito utilizados para extração de metais em amostras complexas, porém, apresentam desvantagens em relação ao uso de grande volume de ácidos concentrados, além do alto custo do equipamento (Alves; Petri Júnior, 2021; Santos *et al.*, 2014; Yang *et al.*, 2022).

Nesse contexto, os DES ganham destaque, pois utilizam reagentes de baixo grau de toxicidade, requerem um preparo simples de amostra e permitem o uso de diferentes técnicas analíticas, sendo uma metodologia alternativa conexa com princípios da química verde, uma vez que possibilita reduzir ou eliminar resíduos tóxicos (Khandelwal; Tailor; Kumar, 2016).

2.2 SOLVENTE EUTÉTICO PROFUNDO (DES)

Diversos solventes considerados verdes foram desenvolvidos nas últimas décadas, e entre eles, os líquidos iônicos ganharam destaque, em razão das suas características altamente atrativas, como estabilidade térmica e química, além da capacidade de atuar como catalisadores (Khandelwal; Tailor; Kumar, 2016).

Devido principalmente à falta de estabilidade em água dos líquidos iônicos, os DES surgiram como uma alternativa, sendo constituídos por componentes que, ao serem sintetizados, formam uma mistura com ponto de fusão menor comparado aos reagentes de partida individualmente (Kadapure *et al.*, 2017; Lucena; Cárdenas, 2021). A causa da diminuição do ponto de fusão do DES em relação aos reagentes

de partida se deve à deslocalização da carga através da ligação de hidrogênio que ocorre entre os reagentes de partida, e isso ocorre devido à presença de íons assimétricos, que possuem menor energia de rede (Kadapure et al., 2017).

Nos últimos anos, os DES têm ganhado destaque na literatura, sendo reportados pela primeira vez em 2003, com aumento exponencial na área de química analítica a partir de 2007, apresentando diversas propriedades de acordo com a mistura de reagentes, e de acordo com a finalidade para aplicação na metodologia abordada (Kadapure et al., 2017; Lucena; Cárdenas, 2021).

Estudos demonstram que os DES podem ser aplicados como solvente em processos de extração de enzimas e em processos de lixiviação. Craveiro et al. (2022) utilizaram DES contendo polietilenoglicol para extração da enzima anidrase carbônica de microalgas, obtendo porcentagens de remoção entre 20% e 30%. Topçu et al. (2021) aplicaram o DES formado por cloreto de colina e ureia, na proporção molar de 1:2 em processo de lixiviação para recuperação de cobre e prata de lodo anódico, obtendo porcentagens de recuperação superiores à 90%. Desta forma, observa-se que os DES apresentam potencial para extração dos mais diversos compostos em diferentes amostras, sendo aplicado na etapa de preparo de amostras.

2.2.1 Propriedades e síntese

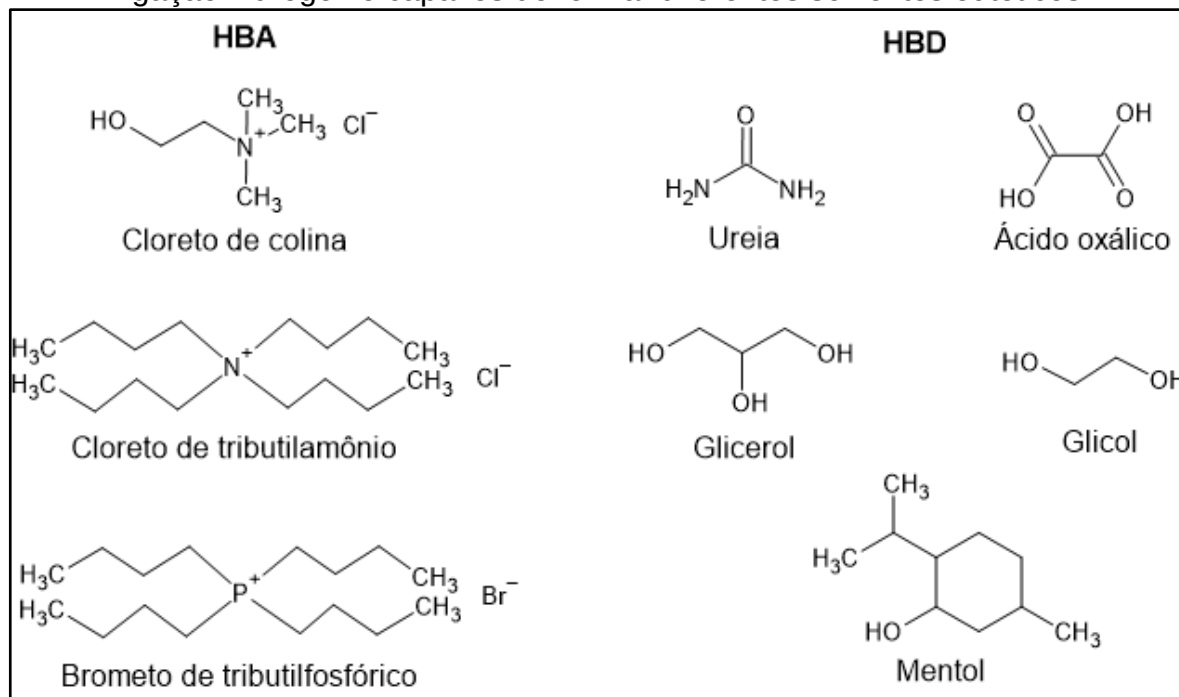
Os DES são solventes importantes que preenchem os requisitos da química verde. Como atrativo, suas estruturas podem ser modificadas para produzir DES hidrofílicos ou hidrofóbicos, sendo alinhados a diferentes objetivos de aplicação e tipos de amostras (Lucena; Cárdenas, 2021). Os DES hidrofílicos possuem a vantagem de serem solúveis em água, permitindo uma vasta aplicação em análises químicas (Andrade; Monteiro; Merib, 2022; Santos et al., 2022; Tang; An; Row, 2021).

O preparo do DES se dá por meio da mistura entre dois ou mais componentes, onde um é acceptor de ligação de hidrogênio (HBA), que pode ser um sal de amina quaternário, e o outro, é um doador de ligação de hidrogênio (HBD), como ácidos carboxílicos, álcoois e amidas (Andrade; Monteiro; Merib, 2022; Lucena; Cárdenas, 2021).

A mistura pode ser formada a partir da combinação de uma ampla variedade de sais com um ou mais compostos doadores de ligação de hidrogênio, estando um deles obrigatoriamente no estado sólido (Luvizon, 2022). Diferentes estruturas de

HBA's e HBD's podem ser observadas na Figura 2 (Andrade; Monteiro; Merib, 2022). Essa característica confere aos DES a possibilidade de produzir diversas misturas eutéticas com propriedades físico-químicas distintas (Lucena; Cárdenas, 2021).

Figura 2 - Estruturas químicas de diferentes aceptores (HBA) e doadores (HBD) de ligação hidrogênio capazes de formar diferentes solventes eutéticos



Fonte: adaptado de Andrade; Monteiro; Merib (2022)

Para produzir o DES, estratégias como liofilização e evaporação a vácuo podem ser adotadas, entretanto, a mais usualmente adotada é uma mistura dos reagentes de partida, aquecimento (50-100 °C) e agitação, até a obtenção de um líquido homogêneo e incolor (Andrade; Monteiro; Merib, 2022; Tang; An; Row, 2021).

Os DES são semelhantes aos líquidos iônicos no que diz respeito ao ponto de congelamento, densidade, viscosidade, condutividade e tensão superficial. Entretanto, os DES possuem as vantajosas características de biodegradabilidade, biocompatibilidade e sustentabilidade, além de síntese simplificada e baixo custo (Bandeira, 2019; Santos J. *et al.*, 2014; Santos L. *et al.*, 2022).

Como existem diferentes combinações de HBA e HBD para a formação dos DES, estes solventes podem ser divididos em 4 classes (Santos *et al.*, 2022; Tang; An; Row, 2021):

- I: cloreto metálico + sal de amônio quaternário;
- II: cloreto metálico hidratado + sal de amônio quaternário;
- III: sal de amônio quaternário + doador de ligação de hidrogênio;

IV: cloreto metálico hidratado + doador de ligação de hidrogênio.

Os DES do tipo III são os que mais atraem atenção, devido à sua vasta aplicabilidade. Além disso, quase todos os componentes dos DES possuem muitos grupos hidroxila, carboxila ou amino, explicando a sua solubilidade em água (Santos *et al.*, 2022; Tang; An; Row, 2021).

As ligações de hidrogênio e as interações de Van der Waals entre HBA e HBD determinam as propriedades do solvente eutético profundo (Santos *et al.*, 2022). Dentre as principais propriedades físico-químicas dos DES, encontram-se a baixa toxicidade, baixa pressão de vapor e turbidez, não inflamabilidade e não reatividade com água (Lucena; Cárdenas, 2021), o que permite que metodologias que envolvam processos de extração que propõem o uso de micro-ondas, calor e ultrassom sejam desenvolvidas e aplicadas. Além disso, propriedades como densidade, viscosidade e ponto de fusão são importantes para avaliar as características físico-químicas dos DES (Tang; An; Row, 2021).

Com relação ao ponto de fusão, os principais fatores que alteram essa propriedade são as ligações de hidrogênio entre HBA e HBD, onde diferentes razões molares podem ser avaliadas a fim de obter a melhor condição para os processos experimentais. Em muitos trabalhos, cloreto de colina (ChCl) é comumente utilizado como HBA, e diferentes HBD's, quando combinados ao ChCl, resultam em diferentes pontos de fusão. Essa alteração é explicada devido à dependência proporcional desta propriedade com o aumento da cadeia alquílica do HBD (Tang; An; Row, 2021).

Outro fator importante é a viscosidade, sendo determinante para aplicação em escala industrial. A maioria dos DES tem alta viscosidade à temperatura ambiente, porém, em processos analíticos, solventes eutéticos com baixa viscosidade são desejáveis. As mudanças dessa propriedade são atribuídas aos componentes HBD's, temperatura e teor de água (Khandelwal; Taylor; Kumar, 2016).

Para contornar os problemas de alta viscosidade, a qual pode prejudicar os processos de extração, a água pode fazer parte do DES, desempenhando assim, um papel importante para diminuição da viscosidade e aumento da solubilidade de alguns compostos (Topçu; Kalem; Rüßen, 2021). Entretanto, o teor considerado ótimo de água no DES depende fortemente da composição e afinidade entre os compostos (Khandelwal; Taylor; Kumar, 2016).

Além das propriedades já citadas, a densidade do DES é um importante fator físico-químico, sendo geralmente maior do que a da água (Khandelwal; Taylor; Kumar,

2016). A densidade do DES depende do empacotamento molecular e da intensidade de interação entre os seus componentes. Além disso, proporções moleculares entre HBA e HBD e aumento da temperatura afetam a densidade do solvente (Tang; An; Row, 2021).

2.2.2 Aplicações

Devido às características ambientalmente amigáveis, os DES foram classificados como solventes do século XXI (Paiva *et al.*, 2014). A primeira geração destes solventes era majoritariamente de propriedade hidrofílica, em razão da capacidade para formar ligações de hidrogênio. Essa classe de solventes eutéticos era utilizada principalmente para extração de analitos em sólidos e amostras de caráter hidrofílico (Lucena; Cárdenas, 2021).

Conforme os avanços nas áreas de química analítica e química analítica ambiental foram ocorrendo, os DES passaram a representar um importante papel em diversas áreas como farmácia, engenharia de alimentos, engenharia química, bioquímica e química, tendo aplicações notáveis em síntese orgânica, processamento de biocombustíveis e processos de catálise, além de serem utilizados como solventes extratores, sendo aplicado principalmente, em processos de extração simples e microextração (Lucena; Cárdenas, 2021; Luvizon, 2022), como pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1 - Aplicação de diferentes DES no preparo de amostras para posterior análise espectrométrica elementar

Composição DES (razão molar)	Matriz	Analito	Preparo de amostra	Técnica	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Referência
ChCl:Oxa (1:2)	Peixes	Cu, Zn e Fe	Digestão baseada em ChCl-Oxa	F AAS	$5,3 \times 10^{-5}$ (Fe), $1,2 \times 10^{-5}$ (Zn) e $6,03 \times 10^{-6}$ (Cu)	Habibi <i>et al.</i> (2013)
ChCl:Oxa (1:2)	Amostras de solo agrícola	As, Cr, Mo, Sb, Se e V	Extração assistida por ultrassom	ICP OES	0,1 (As), 0,04 (Cr), 0,06 (Mo), 0,03 (Sb), 0,09 (Se) e 0,009 (V)*	Matong <i>et al.</i> (2017)
Ácido mentol-sorbitol-mandélico (1:2:1)	Leite	Cd, Cu, Pb	DES-DLLME	F AAS	< 0,42	Sorouraddin <i>et al.</i> (2020)
ChCl-Ph (1:4)	Água, comida	Pb	DES-AA-LPME	GF AAS	$6,0 \times 10^{-4}$	Zounr <i>et al.</i> (2018b)
ZnCl₂:Acetamida	Cosméticos	Pb, Cd	Pré-concentração assistida por ultrassom	F AAS	0,86 (Cd) e 0,66 (Pb)	Kazi <i>et al.</i> (2019)
ChCl:Oxa (1,5:1)	Amostras de sedimentos	Cu	Extração simples (mistura e centrifugação)	ICP OES	1,2	Bağda <i>et al.</i> (2017)

Fonte: a autora

Legenda:

ChCl:Oxa: Cloreto de colina:ácido oxálico.

ChCl:Ph: Cloreto de colina:fenol.

DES-DLLME: Microextração líquido-líquido dispersiva à base de solvente eutético profundo.

DES-AA-LPME: Microextração de fase líquida assistida por ar à base de solvente eutético profundo.

F AAS: Espectrometria de absorção atômica com atomização em chama.

ICP OES: Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado.

GF AAS: Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite.

* Valores expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$.

Conforme apresentado na Tabela 1, vários estudos foram realizados a fim de avaliar a razão molar entre HBA e HBD, volume de solvente e temperatura. Os artigos citados utilizaram pouca quantidade de solvente (< 10 mL), corroborando com uma metodologia ambientalmente amigável. Além disso, os trabalhos apresentam baixos limites de detecção (LOD) para diferentes elementos presentes nas mais diversas amostras, indicando uma boa sensibilidade do método.

Com relação aos trabalhos que citam a extração assistida por ultrassom, Matong, Nyaba e Nomngongo (2017) compararam o método proposto com o convencional (digestão ácida) para a determinação de As, Cr, Mo, Sb, Se e V, não obtendo diferenças significativas entre os métodos, num intervalo de confiança de 95%. Bagda, Altundağ, Tüzen e Soylu (2017) compararam o método proposto com a literatura para a extração e determinação de Cu, observando que valores semelhantes podem ser obtidos utilizando DES ao contrário de solventes tóxicos utilizados na maior parte dos trabalhos analíticos.

Dessa forma, observa-se que os DES possuem um vasto potencial para substituir solventes orgânicos ou ácidos, comumente utilizados em processos de extração, além de possuir compatibilidade com as técnicas espectrométricas.

2.2.3 Análise elementar por espectrometria atômica

Diversas técnicas são descritas na literatura para determinação de metais, em especial, as espectrométricas, como ICP OES e GF AAS. Apesar da técnica de ICP OES apresentar vantagens como capacidade de análise multielementar e maior sensibilidade, diminuindo o tempo de análise, requer um preparo laborioso da amostra, geralmente utilizando digestões ácidas (Matong; Nyaba; Nomngongo, 2017).

Apesar de metodologias que empreguem DES utilizarem comumente a F AAS (mais de 60% das aplicações) devido a sua economia e simplicidade, a GF AAS ganha destaque, pois utiliza baixo volume de amostra, sendo mais sensível comparada à F AAS, pois apresenta limites de detecção na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ - ng L^{-1} (Luvizon, 2022). Além disso, GF AAS necessita de pouco ou nenhum preparo de amostra, sendo amplamente empregada; um bom exemplo, é a determinação de Pb em água e alimentos, utilizando DES como solvente extrator, resultando em um LOD de $0,0006 \mu\text{g L}^{-1}$, apresentando excelente sensibilidade. (Zounr; Tuzen; Khuhawar, 2018b)

Para análise, a amostra é introduzida no tubo de grafite é submetida a um programa de temperatura. As etapas que constituem o programa de temperatura são secagem (para remoção do solvente), pirólise (eliminação da matriz), atomização (formação de átomos livres do analito) e limpeza (eliminação de eventuais resíduos da amostra). Para otimização, curvas de pirólise e atomização são obtidas, a fim garantir a eliminação da matriz e atomização eficiente dos analitos (Silva *et al.*, 2010). Desta forma, GF AAS ganha destaque, pois permite a análise com preparo mínimo da amostra, devido ao programa de temperaturas, que possibilita o tratamento *in situ* da amostra.

2.3 QUÍMICA ANALÍTICA VERDE

Com a necessidade do monitoramento de processos devido ao aumento da industrialização e conseqüentemente, ao aumento de resíduos e gases do efeito estufa, a validação de métodos analíticos que consideram, além da otimização de parâmetros analíticos (como LOD, LOD, RSD e sensibilidade), impactos ambientais e impactos ao operador vem sendo amplamente discutidas (Mendes, 2021; Luvizon, 2022). Desta forma, o desenvolvimento de ferramentas específicas que tem por objetivo incentivar e auxiliar no planejamento de processos, além de avaliar os impactos causados ao meio ambiente, tem sido amplamente estudadas (Pereira; Wojnowski; Tobiszewski, 2020).

Embora os princípios da química verde sejam úteis para a avaliação de diversos processos, eles não foram originalmente desenvolvidos para avaliar procedimentos analíticos. Desta maneira, foram desenvolvidos os 12 princípios da química analítica verde, que podem ser aplicados para análise da etapa de preparo de amostras (Nowak; Wietecha-Posłuszny; Pawliszyn, 2021).

Os 12 princípios da química analítica verde são baseados na(o):

1. Aplicação de técnicas analíticas diretas, a fim de evitar o tratamento da amostra;
2. Uso de mínima quantidade de amostra;
3. Medições *in situ*;
4. Economia de energia e reagentes, integrando processos e operações analíticas;
5. Utilização de métodos automatizados e miniaturizados;

6. Não uso da derivatização;
7. Geração de mínima quantidade de resíduos e fornecimento da gestão dos resíduos formados;
8. Utilização de método multielementares ou multiparâmetros;
9. Minimização do uso de energia;
10. Utilização de reagentes obtidos de fontes renováveis;
11. Redução ou eliminação de reagentes tóxicos;
12. Aumento da segurança do operador.

Esses 12 princípios podem facilmente ser relacionados aos processos analíticos que tem por objetivo o aperfeiçoamento e desenvolvimento de técnicas e metodologias, podendo ser atrelado à etapa de preparo de amostras, visando diminuir principalmente a quantidade de resíduos tóxicos e a segurança do operador e meio ambiente. Desta forma, o desenvolvimento de métricas que relacionem os princípios da química analítica verde com os processos analíticos têm sido amplamente avaliado e descrito na literatura, sendo os principais, o uso da eco escala, estrela verde, algoritmo RGB 12 e calculadora analítica da escala verde (calculadora *Analytical GREENness*), que tem por objetivo, representar quantitativamente o quão verde a síntese/método são, instigando a busca por metodologias mais verdes que usem reagentes de baixo grau de toxicidade, periculosidade e que sejam biodegradáveis (Mendes, 2021; Luvizon, 2022).

Com base nos conceitos de química analítica verde, a análise quantitativa da escala verde de um método se torna possível por meio da utilização das ferramentas disponíveis que consideram as questões ambientais associadas à funcionalidade, instigando a busca por processos analíticos que sejam ambientalmente amigáveis. Desta forma, a metodologia proposta neste trabalho visa propor uma abordagem relacionada à etapa de preparo de amostras que condiz com os princípios da química verde, simples e eficiente para a extração de Pb de amostras de CP.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver um método para a determinação de Pb em amostras de cascalhos de poços de perfuração, utilizando solventes eutéticos profundos para extração do analito e posterior quantificação por GF AAS.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

i) Preparar os solventes eutéticos profundos utilizando cloreto de colina como aceptor de ligação de hidrogênio (HBA), avaliando o efeito de ácidos carboxílicos e amidas como doadores de ligação de hidrogênio (HBD) e de diferentes razões molares nas características dos DES e no tratamento das amostras;

ii) Caracterizar os diferentes DES por meio de espectroscopia de infravermelho e densidade;

iii) Otimizar os procedimentos de preparo de amostras visando a determinação de Pb em cascalho de perfuração, por meio da avaliação de parâmetros como tempo e temperatura em procedimentos assistidos por ultrassom;

iv) Otimizar os parâmetros instrumentais do espectrômetro de absorção atômica para determinação do analito nas amostras após tratamento com DES;

v) Determinar os parâmetros de mérito para as metodologias propostas, entre estes, o limite de detecção (LOD), limite de quantificação (LOQ), desvio padrão relativo (RDS), coeficiente de determinação e faixa linear de trabalho;

vi) Verificar a exatidão da metodologia proposta por meio de testes de recuperação, comparação dos resultados com diferentes técnicas de análise e análise de amostras de referência certificadas;

vii) Aplicar a metodologia para a determinação de Pb em amostras de cascalho de poços de perfuração coletadas em diferentes profundidades;

viii) Avaliar o método em relação aos princípios da química analítica verde.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 AMOSTRAS

As amostras de CP foram fornecidas por uma indústria brasileira de óleo e gás, sendo provenientes de poços *onshore* e *offshore*. As amostras foram coletadas em diferentes profundidades, sendo as amostras do poço *offshore* A (4489 m), B (5380 m), C (5520 m), D (5694 m), E (5756 m) e as do poço *onshore* F (77 m), G (399 m) e H (715 m). As amostras foram homogeneizadas e secas em estufa a 90 ± 5 °C até o peso constante. Em seguida, foram moídas em almofariz e pistilo de ágata, para garantir um tamanho de partícula menor que 100 µm. As amostras foram armazenadas em tubos de polipropileno de 15 mL, para posterior análise. Para avaliar a precisão do método analítico, duas amostras de materiais de referência certificados (CRM's), sendo sedimento marinho (PACS-2) e rocha (RS-3) foram analisadas.

4.2 INSTRUMENTAÇÃO

As amostras foram secas em estufa modelo 238 (*Biomatic*, Porto Alegre, Brasil) e pesadas em balança analítica modelo ATX224 (*Tecnal*, Piracicaba, Brasil). Para a preparação do DES, utilizou-se uma chapa de aquecimento modelo DI-03 (*Dist*). Água ultrapura obtida a partir do purificador PURELAB Ultra (*Elga LabWater*, Buckinghamshire, Reino Unido) foi utilizada para o preparo das soluções e diluições. O solvente diluído e as amostras foram pesados em tubo de polipropileno de 15 mL, utilizando balança analítica modelo M254Ai (*Bel Engineering*, Monza, Itália). As extrações ocorreram em banho ultrassônico modelo 30LTS (*Thornton*, Brasil). As amostras foram centrifugadas em centrífuga modelo Q222TM216 (*QUIMIS*, Diadema, Brasil). A determinação de Pb foi realizada em espectrômetro de absorção atômica AAnalyst 100 (*Perkin Elmer*, Waltham, EUA), utilizando atomização em forno de grafite com plataforma e aquecimento longitudinal. Utilizou-se como fonte, uma lâmpada de cátodo oco para Pb, operando a 10 mA e largura da fenda de 0,7 nm, com monitoramento da linha secundária de 283,3 nm. As medições nas amostras digeridas foram realizadas no espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS, *Elan 6000*, *Perkin Elmer-Sciex*, Thornhill, Canadá). A caracterização do DES

utilizado foi realizada por meio da análise de infravermelho (*Bruker, Alpha*) e densidade, utilizando balança analítica e picnômetro com volume de 5 mL.

4.3 MATERIAIS E REAGENTES

Reagentes de grau analítico foram utilizados para o preparo dos solventes eutéticos. Para a síntese do DES, foram utilizados cloreto de colina 99,0% (*Merck*, Darmstadt, Alemanha), ureia P.A. – A.C.S. (*Nuclear*, Brasil) e ácido oxálico 99,0% (*Merck*, Darmstadt, Alemanha). Para calibração, foi utilizada a solução padrão de chumbo ($\text{Pb } 1,0 \text{ g L}^{-1}$, *SpecSol*, Jacareí, Brasil). O modificador químico utilizado foi solução de paládio ($\text{Pd } 1,5 \text{ g L}^{-1}$), preparado a partir de solução de nitrato de paládio ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$) de 0,2% (m/v) (*SpecSol*, Jacareí, Brasil). Todos os extratos obtidos foram acidificados com ácido nítrico 5% (v/v) (HNO_3 , *Vetec*, Rio de Janeiro, Brasil) bidestilado. Para o preparo e diluição das soluções, e preparo de padrões de calibração, água ultrapura foi utilizada. Para a digestão ácida, foram utilizados ácido nítrico 65% (m/m) (HNO_3 , *Neon*, São Paulo, Brasil) bidestilado, ácido clorídrico 37% (m/m) (HCl , *Neon*, São Paulo, Brasil) bidestilado e ácido fluorídrico 50% (m/m) (HF , *Química Moderna*, São Paulo, Brasil) destilado. Para as análises por ICP-MS, padrão interno de ródio (Rh , *Sigma-Aldrich*, Steinheim, Suíça) na concentração de $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ foi utilizado, sendo adicionado nas soluções das amostras, brancos e padrões de calibração.

4.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.4.1 Preparação, e caracterização do DES

Os reagentes utilizados no preparo do DES passaram apenas pela etapa de secagem em estufa a $90 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4h, sendo posteriormente armazenados em um dessecador. Os DES foram preparados a partir da mistura em razões de 1:1 e 1:2 de cloreto de colina:ácido oxálico ($\text{ChCl}:\text{Oxa}$) e cloreto de colina:ureia ($\text{ChCl}:\text{Ureia}$), respectivamente.

Para a preparação, os reagentes foram misturados, submetidos ao aquecimento em banho-maria, ($90 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$) e agitados manualmente para garantir a homogeneização e interação efetiva dos reagentes. A preparação foi concluída ao

observar a formação de um líquido incolor, homogêneo e estável a temperatura ambiente. A fim de obter o melhor solvente extrator, foi realizada inicialmente uma comparação dos DES ChCl:Ureia e ChCl:Oxa, na presença e ausência de ultrassom, em condições fixas de temperatura de 80 ± 5 °C, massa de solvente de 2,50 g e tempo de 1h, utilizando 50 mg de amostra. Após o processo de extração, a amostra foi avolumada para 6 mL, centrifugada a 3500 rpm por 10 min, diluída e analisada por GF AAS. A caracterização do DES que apresentou melhor resultado no processo de extração foi realizada por espectroscopia de infravermelho (FTIR).

4.4.2 Otimização do processo de extração

O processo de extração utilizando DES foi otimizado pelo planejamento Box-Behnken com pontos centrais, utilizando o *software Statistica* versão 6.0 (StatSoft, EUA), onde os seguintes parâmetros foram avaliados: tempo de ultrassom (50, 70 e 90 min), temperatura (60, 70 e 80 °C) e porcentagem de água no DES (10, 30 e 50 % m/m) (Tabela 2). Os efeitos e interações das variáveis foram avaliados considerando a concentração de Pb em $\mu\text{g g}^{-1}$.

Para extração, foram pesadas 50 mg de amostra diretamente em tubos de polipropileno de 15 mL, acrescidas de 2,50 g de DES, diluído em proporção adequada. Após a pesagem, as amostras foram misturadas com o auxílio do vórtex e submetidas ao aquecimento e ultrassom. Ao término do processo, as amostras foram avolumadas para 10 mL com água ultrapura e centrifugadas durante 10 min a 3500 rpm. Após a centrifugação, o sobrenadante foi separado e acidificado com 5% (v/v) de HNO_3 e as concentrações de Pb foram determinadas por GF AAS.

Tabela 2 - Variáveis e níveis avaliados no planejamento Box-Behnken para preparo de amostras utilizando DES

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
Temperatura (°C)	60	70	80
Tempo (min)	50	70	90
Porcentagem de água no DES	10	30	50

Fonte: a autora

4.4.3 Parâmetros instrumentais e quantificação

As medidas foram realizadas injetando 10 µL de solução de modificador de Pd 1,5 g L⁻¹ (0,015 mg para o volume de injeção) e 20 µL de solução padrão ou amostra no forno de grafite por meio de um injetor automático. O programa de temperaturas otimizado para determinação de Pb por GF AAS encontra-se na Tabela 3.

Tabela 3 - Programa de temperaturas otimizado para determinação de Pb por GF AAS

Etapa	Temperatura (°C)	Tempo (s)	Rampa (s)	Vazão do gás (mL min ⁻¹)
Secagem	90	10	10	250
Secagem	120	5	15	250
Pirólise	900	10	30	250
Atomização	2100	0	5	0
Limpeza	2300	1	5	250

Fonte: a autora

Para quantificação de Pb, foram avaliadas a calibração externa, simulação de matriz e calibração por adição de analito, todas na faixa de concentração de Pb entre 5,0 e 80,0 µg L⁻¹.

4.4.4 Verificação da exatidão e precisão

A fim de verificar a exatidão, foi realizada a comparação da metodologia proposta utilizando DES-UAE com a digestão ácida em bloco digestor, adaptado de Pozebon (2005), onde, em um tubo de digestão de politetrafluoretileno, 25 mg da amostra/CRM foi acrescida de 3 mL de HCl, 1 mL de HNO₃ e 100 µL de HF, sendo submetida ao processo de digestão por 1h a 80 °C; em seguida, a temperatura foi elevada para 150 °C e a amostra foi digerida durante 2h, obtendo uma solução límpida. Após completo resfriamento, os tubos foram lavados internamente com água ultrapura, as amostras foram transferidas para tubos de polipropileno e o volume foi ajustado para 20 mL. Todas as amostras foram digeridas em triplicata, adequadamente diluídas, acrescidas de solução padrão interna de ródio (Rh 5,0 g L⁻¹) e a concentração de Pb foi determinada por ICP-MS. A exatidão foi avaliada por meio da análise das amostras de referência certificadas nas condições otimizadas, obtendo

porcentagem de concordância. A precisão foi avaliada por meio do desvio padrão relativo (RSD).

4.4.5 Análise estatística

Todas as análises e extrações foram realizadas em triplicatas e os resultados estão expressos como média $\pm$ desvio padrão. A avaliação da exatidão foi realizada por meio do teste t pareado com intervalo de 95% de confiança para verificar diferenças estatísticas entre os métodos. A ANOVA foi calculada para verificar a influência de cada parâmetro no delineamento experimental.

4.4.6 Avaliação dos princípios da química analítica verde

Para quantificar o grau de conformidade do método de preparo de amostras desenvolvido com os conceitos da química analítica verde, utilizou-se a calculadora *Analytical GREENness* que possui como critérios de entrada, os 12 princípios da química verde (Pereira, Wojnowski; Tobiszewski, 2020). Cada princípio é transformado numa escala que varia de 0 a 1, resultando em uma pontuação final baseada no produto dos resultados da avaliação de cada princípio. Como resposta, obtém-se a pontuação geral em um gráfico contendo o impacto de cada um dos 12 princípios da química verde, visualizados em uma escala colorimétrica (vermelho ao verde), indicando o efeito de cada etapa do método proposto.

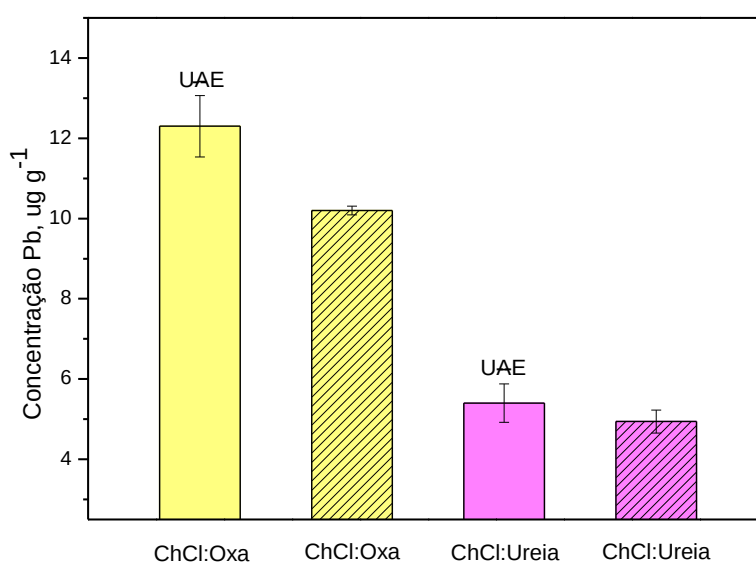
Para fins comparativos, a avaliação da escala verde também foi realizada para o método convencional (digestão ácida em bloco digestor). O *download* gratuito do *software* de código aberto, pode ser realizado no endereço: <https://mostwiedzy.pl/AGREE>.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 AVALIAÇÃO DO SOLVENTE EUTÉTICO PROFUNDO

Para a extração de Pb de amostras de CP, foram avaliados, em proporções molares fixas, os DES ChCl:Oxa (1:1) e ChCl:Ureia (1:2). A Figura 3 mostra o efeito da aplicação da UAE e DES na concentração de Pb em CP.

Figura 3 - Efeito da extração assistida por ultrassom (UAE) e DES (ChCl:Oxa (1:1) e ChCl:Ureia (1:2)), na extração de Pb de CP. Condições de extração: temperatura (80 ± 5 °C), tempo de extração (1h), massa de CP (50 mg) e massa de DES (2,50 g)



Fonte: a autora

Como observado, o DES ChCl:Oxa combinado com UAE, apresentou a melhor eficiência de extração, promovendo consequentemente, a maior quantificação de Pb. Devido à formação de ligações de hidrogênio, a utilização de DES promove processos de solvatação eficientes. Além disso, o DES ChCl:Oxa possui uma alta capacidade de dissolver óxidos metálicos, pois estes interagem com o solvente (Ghanemi *et al.*, 2014; Karimi; Shabani; Dadfarnia, 2016; Matong; Nyaba; Nomngongo, 2017; Singh *et al.*, 2021).

Além disso, a UAE é capaz de acelerar a migração de analitos para a fase extratora, devido ao processo de cavitação (Andradre; Monteiro; Merib 2022; Ferreira *et al.*, 2020; Hu; Li; Zeng, 2013; Xu *et al.*, 2019). Ao longo do processo de cavitação,

são geradas zonas de alta pressão e temperatura que facilitam os processos de extração e, consequentemente, reduzem o tempo de análise e aumentam os coeficientes de difusão, permitindo que a técnica seja utilizada para a extração de analitos de matrizes complexas em resíduos ambientais, como o CP (Andradre; Monteiro; Merib, 2022; Kazi *et al.*, 2019; Shishov *et al.*, 2020). Além disso, as técnicas de UAE têm sido destacadas nos procedimentos de preparo de amostras para posterior determinação de Pb (Bendicho *et al.*, 2012). Portanto, a extração usando DES (ChCl:Oxa) juntamente com a UAE foi selecionada para as otimizações subsequentes.

5.2 OTIMIZAÇÃO DA EXTRAÇÃO

Os parâmetros tempo de extração, temperatura e porcentagem de água no DES foram otimizados através do delineamento experimental Box-Behnken de 3 níveis. Os parâmetros reais e níveis codificados e a respectiva concentração de Pb são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Delineamento experimental Box-Behnken com variáveis reais e codificadas, e concentração de Pb

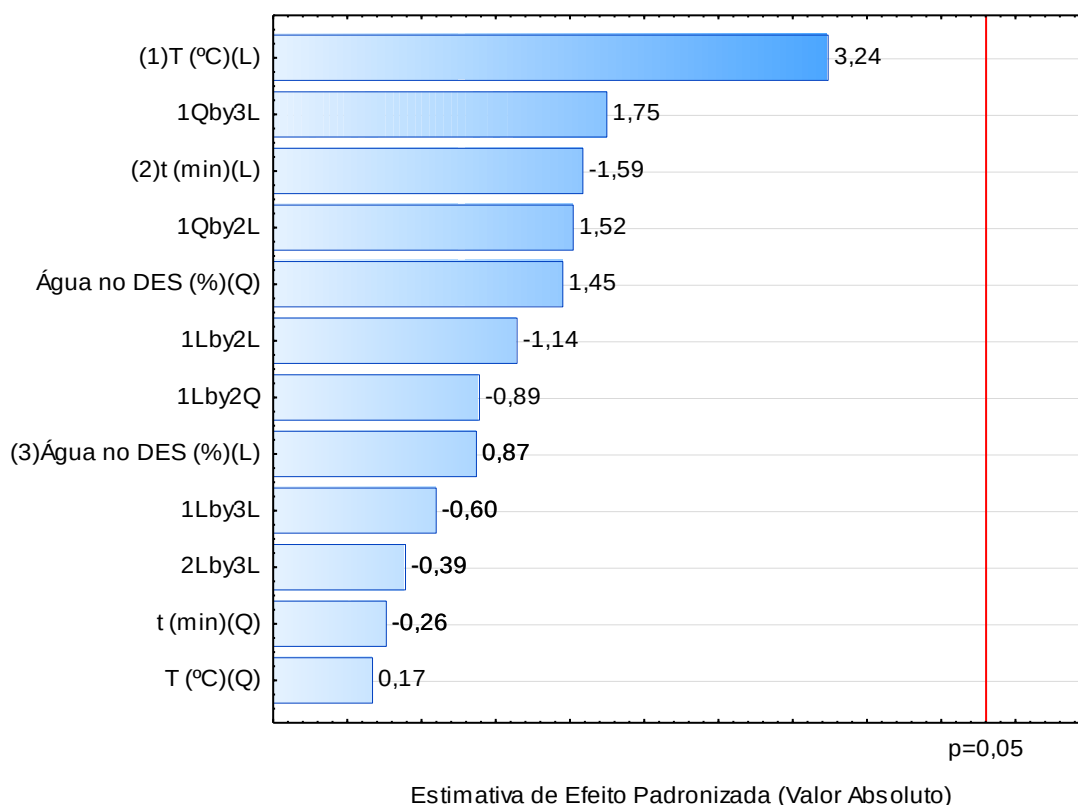
Experimento	Temperatura (°C)	Tempo (min)	% de água no DES	[Pb] ($\mu\text{g g}^{-1}$)
1	60 (-1)	50 (-1)	30 (0)	7,60
2	80 (+1)	50 (-1)	30 (0)	10,17
3	60 (-1)	90 (+1)	30 (0)	7,11
4	80 (+1)	90 (+1)	30 (0)	8,20
5	60 (-1)	70 (0)	10 (-1)	7,05
6	80 (+1)	70 (0)	10 (-1)	8,45
7	60 (-1)	70 (0)	50 (+1)	7,32
8	80 (+1)	70 (0)	50 (+1)	7,95
9	70 (0)	50 (-1)	10 (-1)	6,89
10	70 (0)	90 (+1)	10 (-1)	7,30
11	70 (0)	50 (-1)	50 (+1)	8,62
12	70 (0)	90 (+1)	50 (+1)	8,53
13	70 (0)	70 (0)	30 (0)	8,50
14	70 (0)	70 (0)	30 (0)	7,50
15	70 (0)	70 (0)	30 (0)	8,71

Fonte: a autora

De acordo com o modelo de planejamento experimental, foi observada uma variação no teor de Pb utilizando DES ChCl:Oxa (1:1). O experimento 2, utilizando 80 °C (nível +1), resultou na maior extração de Pb (10,17 $\mu\text{g g}^{-1}$), como se pode observar no gráfico de Pareto na Figura 4. Por outro lado, o experimento 9, utilizando

50 min de tempo de extração (nível -1), resultou em taxas de extração de Pb mais baixas ($6,89 \mu\text{g g}^{-1}$), (Figura 4).

Figura 4 - Gráfico de Pareto para os parâmetros avaliados no delineamento experimental Box-Behnken para DES-UAE para extração de Pb

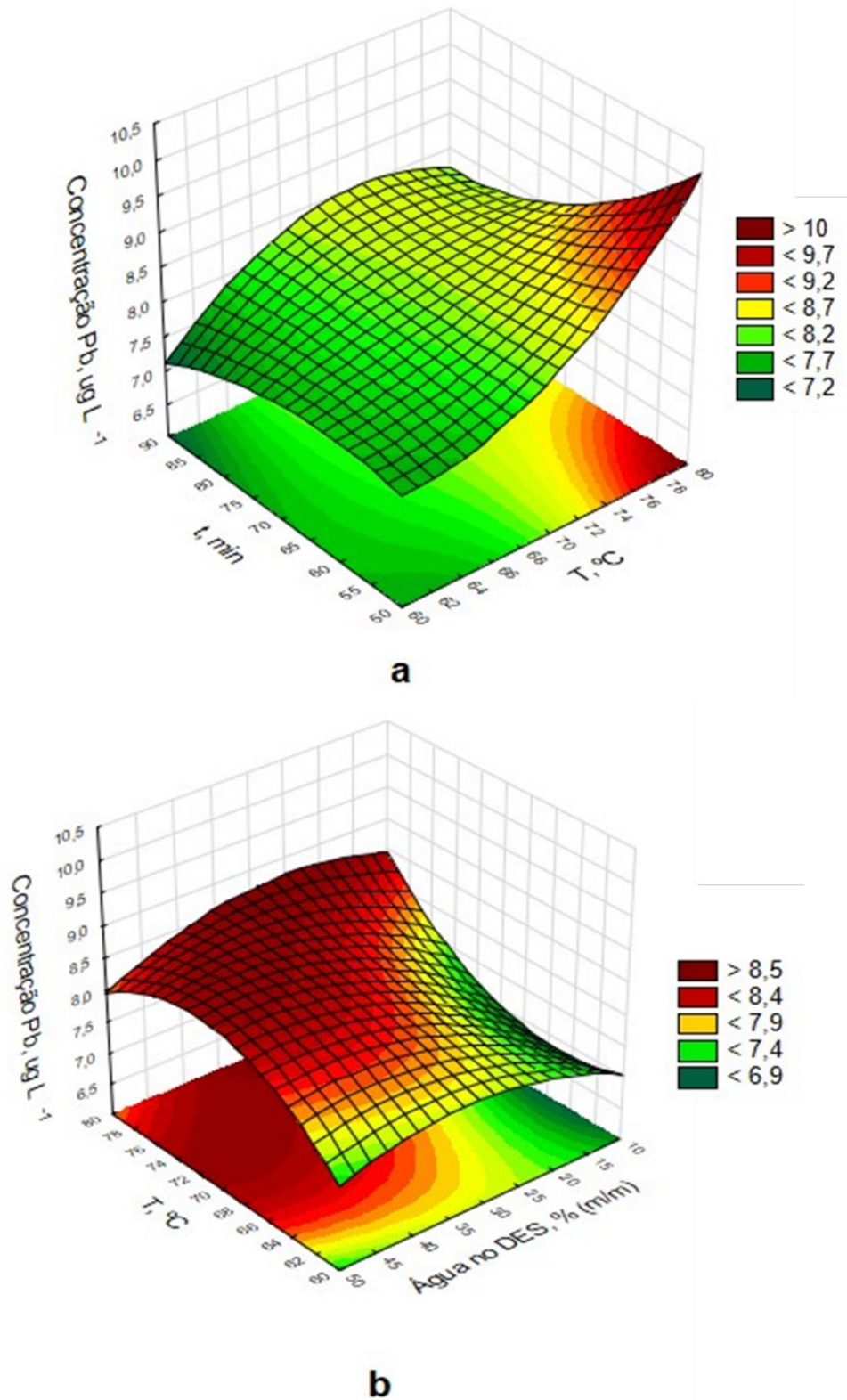


Fonte: a autora

No entanto, através da análise de variância (ANOVA), e de acordo com o gráfico de Pareto, observa-se que nenhuma das variáveis e suas interações foram significativas ($p > 0,05$). Porém, o modelo matemático se ajusta aos dados experimentais (R^2 de 0,9218) e não apresenta falta de ajuste.

Apesar destas observações, a análise da superfície de resposta sugeriu as melhores condições de extração na faixa experimental avaliada. A Figura 5a indica que as condições de extração mais eficientes são obtidas a temperaturas mais elevadas em tempos mais curtos. A Figura 5b demonstra que em temperaturas mais elevadas e utilizando DES diluído (30% m/m de água) são obtidas condições de extração mais eficientes.

Figura 5 - Superfícies de resposta do planejamento Box-Behnken para DES-UAE. Efeitos de interação entre (a) temperatura vs. tempo e (b) % de água no DES (m/m) vs. temperatura



Fonte: a autora

A diluição do DES é um fator essencial, proporcionando uma extração de Pb mais eficiente, como demonstram os resultados. Segundo Saha, Dey e Chakraborty (2019), em baixos níveis de diluição, os cátions colina podem sequestrar moléculas de água por interações coulombianas ou ligações de hidrogênio de curto alcance, mantendo as propriedades do DES original. Embora a água influencie a capacidade de dissolução do DES devido ao enfraquecimento da nanoestrutura do solvente, sua adição pode ser benéfica, pois diminui a viscosidade do DES, permitindo que os processos de cavitação ocorram de forma mais eficiente, reduzindo o tempo de análise (Saha; Dey; Chakraborty, 2019; Shishov *et al.*, 2020).

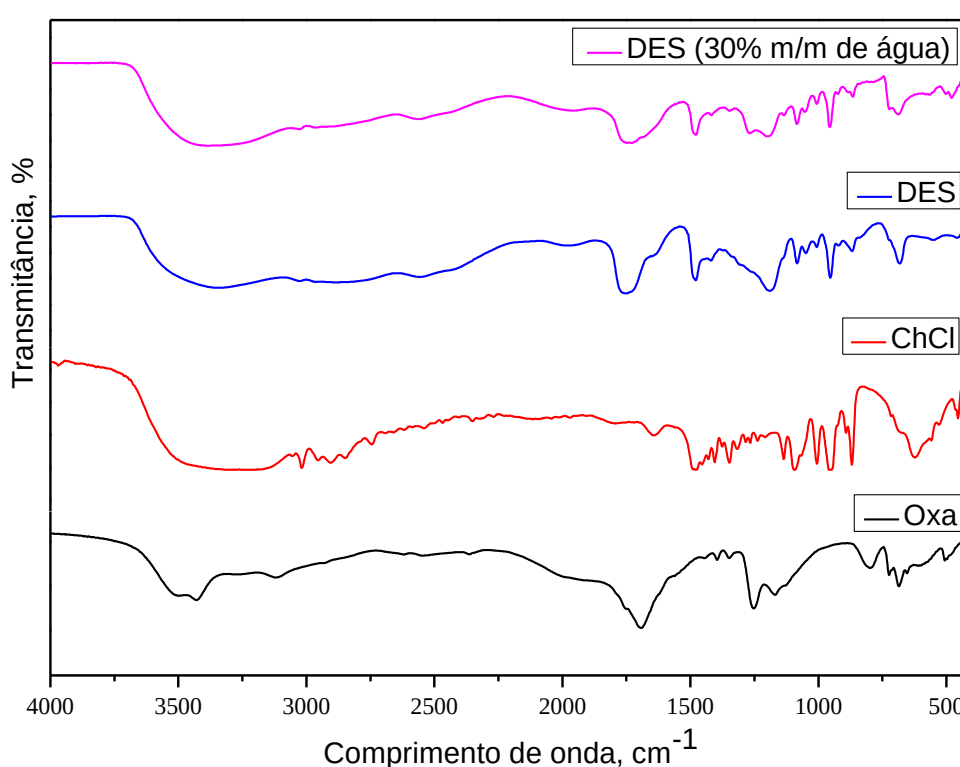
Além disso o uso de DES solúvel em água permite a análise direta através do GF AAS e a facilidade de analisar amostras orgânicas, como produtos da indústria de petróleo e gás (Shishov *et al.*, 2020). Devido à estabilidade térmica do DES, é permitido o uso de temperaturas elevadas na extração, proporcionando o aumento dos coeficientes de difusão do analito devido à diminuição da viscosidade do DES, reduzindo o tempo de análise (Florindo *et al.*, 2014; Habibi *et al.*, 2013; Shishov *et al.* 2020). Wang *et al.* (2020a) avaliaram a extração assistida por ultrassom utilizando DES cloreto de colina:glicerol (1:2), contendo 20% m/m de água, para a extração de glicosídeos (equinacosídeo e oleuropeína) de *Syringa Pubescens Turcz*, obtendo em condições ótimas recuperações superiores a 80%. New *et al.* (2019) utilizaram o DES formado por cloreto de colina:ureia (1:2) para remover a lignina de óleo de palma, obtendo um rendimento de 16,31% com DES diluído com 30% com água destilada. Além disso, Huang *et al.* (2021) registraram condições ótimas com uma relação DES:água de 2:1 para a extração de Pb em solo contaminado, o que sugere que a diminuição da viscosidade do solvente através da adição de água apresentou resultados satisfatórios.

Portanto, os resultados obtidos neste estudo estão de acordo com os dados observados em literatura, onde a adição de água ao sistema implica a obtenção de condições mais favoráveis nos processos de extração. Assim, as condições ótimas de extração foram definidas como UAE utilizando DES (ChCl:Oxa) contendo 30% m/m de água, a 80 °C durante 50 min.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DO SOLVENTE EUTÉTICO PROFUNDO POR FTIR

O DES puro formado por ChCl:Oxa na razão molar 1:1, com diluição de 30% m/m de água e seus reagentes precursores (cloreto de colina e ácido oxálico) foram caracterizados por FTIR. Os espectros FTIR são mostrados na Figura 6.

Figura 6 - Espectro FTIR do ácido oxálico (Oxa), cloreto de colina (ChCl), solvente eutético puro (DES) e solvente eutético diluído (30% m/m de água).



Fonte: a autora

O espectro obtido para o ácido oxálico apresentou estiramento O-H em 3518 cm^{-1} e C=C em 3118 cm^{-1} e bandas de deformações angulares em 1687 cm^{-1} e 1256 cm^{-1} de C=O e C-O, respectivamente, típicas de ácido carboxílico (Saha; Dey; Chakraborty, 2019; Wang *et al.*, 2020b). Para o espectro de cloreto de colina obtido, foi identificado o estiramento de Cl-OH em 3252 cm^{-1} e deformações angulares em 1478 cm^{-1} referentes à ligação C-H, e em 952 cm^{-1} referentes à ligação C-N (Banjare *et al.*, 2020). O espectro de DES puro mostrou estiramento de C=O a 1756 cm^{-1} e deformação angular de C-O a 1192 cm^{-1} , ambos característicos do grupo éster formado, evidenciado pela deslocação da banda de C=O de 1687 cm^{-1} para 1756 cm^{-1} .

(Florindo *et al.*, 2014). Além disso, é possível observar a 1484 cm^{-1} uma deformação angular de N-C (Banjare *et al.*, 2020).

Para o DES diluído (30% m/m de água), é possível observar um estiramento semelhante de C=O e deformações angulares de C-O e C-N no espectro. Os dados sugerem que o deslocamento das bandas referentes a C=O e C-O, característico da formação de ésteres, foi mantido mesmo após a diluição, com intensidades menores (Saha; Dey; Chakraborty, 2019). No entanto, observa-se uma banda significativa e mais larga de estiramento O-H a 3382 cm^{-1} , justificada pelo número de ligações H relacionadas à adição de água no DES.

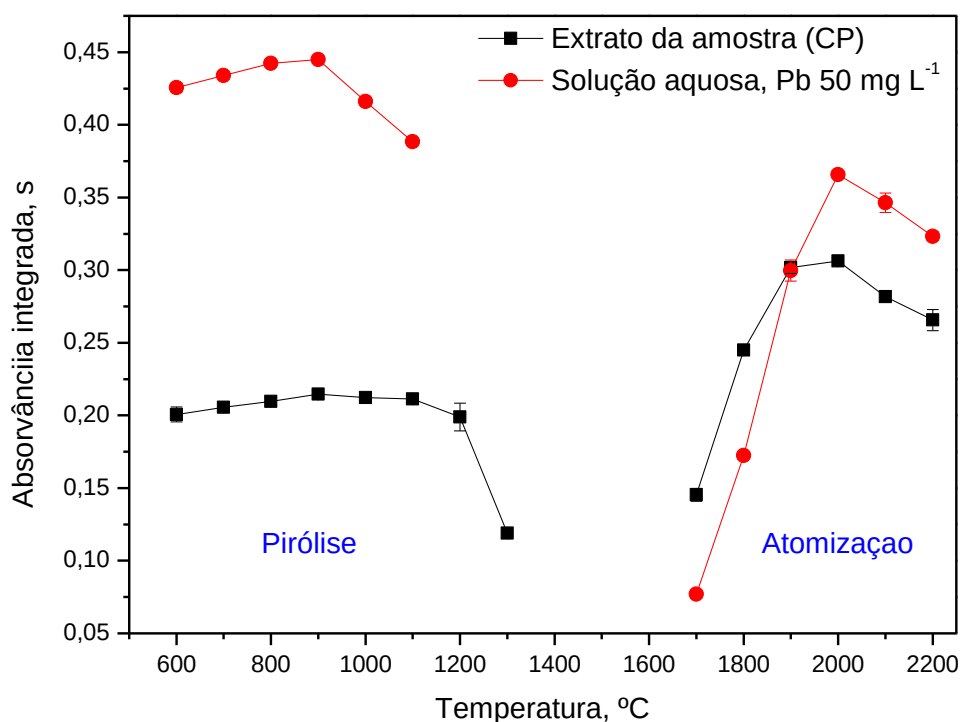
Em relação à densidade, os valores para DES puro e diluído (água 30% m/m) foram de $1,63\text{ g cm}^{-3}$ e $1,55\text{ g cm}^{-3}$, respectivamente. New *et al.* (2019), avaliaram o DES formado por cloreto de colina e ureia (1:2), com valores de densidade do DES puro diluído com 50% de água (v/v) de $1,2194\text{ g cm}^{-3}$ e $1,1113\text{ g cm}^{-3}$, respectivamente, diminuindo a densidade como observado em nossos dados. Florindo *et al.* (2014) destacam as diferenças entre o DES puro e diluído em cerca de 5%, em concordância com o observado neste estudo. Os valores de densidade do DES são explicados devido à presença de grupos carboxílicos, que podem formar maiores ligações de hidrogênio, resultando numa densidade superior à da água (Florindo *et al.*, 2014; Khandelwal; Tailor; Kumar, 2016). Além disso, quanto mais próxima da água for a densidade do DES, mais preferível se torna para os processos de extração e mais ampla se torna a sua aplicação (Tang; Na; Row, 2021).

5.4 AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS INSTRUMENTAIS: CONDIÇÕES DE PIRÓLISE E ATOMIZAÇÃO

No que diz respeito às condições ideais de análise em GF AAS, é necessário ajustar as temperaturas das etapas de pirólise e atomização, garantindo a eliminação da matriz e a produção adequada de átomos livres no estado gasoso, evitando a perda do analito durante a análise. Uma solução aquosa padrão de Pb e uma solução de extrato de amostra foram utilizadas para investigar estes parâmetros. Devido à instabilidade térmica do Pb, foi utilizado um modificador químico de paládio $1,5\text{ g L}^{-1}$. O modificador químico de paládio permite que o sinal de fundo seja insignificante, possibilitando que o analito e a matriz sejam vaporizados separadamente em condições ideais, proporcionando a quantificação correta devido à estabilização

térmica (Martínez *et al.*, 2018). A Figura 7 mostra as curvas de pirólise e atomização obtidas para as soluções aquosas padrão e extrato de amostra usando DES.

Figura 7 - Curvas de pirólise e atomização obtidas para as soluções aquosas padrão ($50 \mu\text{g L}^{-1}$) e o extrato de amostra utilizando DES. As temperaturas de pirólise e atomização utilizadas foram, respectivamente, 900°C e 2100°C



Fonte: a autora

Para a escolha das temperaturas ideais de pirólise e atomização, foram consideradas a forma do pico, a estabilidade térmica e a intensidade do sinal analítico. Em relação à etapa de pirólise, que é responsável pela eliminação da matriz sem perda do sinal do analito, foi escolhido a temperatura de 900°C (Figura 7), onde o sinal analítico é mais intenso em ambas as curvas de pirólise. Além disso, na Figura 7, observa-se que a matriz influencia a etapa de pirólise, porém, não afeta a etapa de atomização, uma vez que os perfis de resposta e os sinais são semelhantes.

As curvas de atomização foram obtidas com a temperatura de pirólise otimizada, para obtenção da temperatura mínima de atomização capaz de promover a produção eficiente de átomos livres. A Figura 7 mostra que em temperaturas entre 2000 e 2200°C , para ambas as soluções, os sinais obtidos são maiores; porém, ao

analisar os perfis dos sinais transientes nessas condições, observa-se que eles são ruidosos, com bandas largas e não simétricos. Portanto, apesar de apresentar uma queda de valor em ambas as curvas, e considerando o sinal transiente, o valor selecionado para atomização foi 2100 °C.

5.5 PARÂMETROS DE MÉRITO, PRECISÃO E EXATIDÃO

Foram avaliadas diferentes estratégias de calibração para a determinação de Pb nas amostras de CP, correspondendo a curvas de calibração externa, de simulação de matriz e de adição de analito. De acordo com a ANOVA, não houve diferença estatística ($p > 0,05$) entre as sensibilidades das diferentes curvas de calibração avaliadas. Sendo assim, a técnica de calibração externa foi selecionada, devido à simplicidade de preparação, à sensibilidade e à frequência analítica.

O limite de detecção (LOD) foi calculado como 3 vezes o desvio padrão correspondente a 10 medições consecutivas da solução em branco dividido pelo coeficiente angular das curvas de calibração. O limite de quantificação (LOQ) foi obtido pela multiplicação do LOD por 3,3. Foram determinados o LOD, o LOQ, o coeficiente de determinação (R^2) e o desvio-padrão relativo (%RSD) obtidos para o processo utilizando DES-UAE e digestão ácida. Os valores são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros de mérito para o método proposto utilizando DES-UAE e determinação por GF AAS, e utilizando digestão ácida e análise por ICP-MS

Parâmetros	DES-UAE	Digestão ácida
R^2	0,999	0,999
LOD ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,2	0,03
LOQ ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,5	0,08
RSD (% , n = 3)	0,3 – 1,2	1,8 - 3,8

Fonte: a autora

Como esperado, levando em consideração a técnica analítica sensível, os valores mais baixos de LOD e LOQ foram obtidos para o método que envolve digestão ácida e análise ICP-MS. No entanto, o método proposto por DES-UAE, que tem como característica ser um procedimento de extração fácil e simples, também apresentou valores baixos de LOD e LOQ, sendo adequado para a análise proposta.

Kazi *et al.* (2019) utilizaram DES e ultrassom para extrair Pb de cosméticos, obtendo valor de LOD de $0,165 \mu\text{g g}^{-1}$, valor próximo ao obtido neste estudo. Elik, Bingöl e Altunay (2022) analisaram amostras de alimentos para determinação de Pb,

obtendo valor de LOD de $0,012 \mu\text{g g}^{-1}$. Hanifar *et al.* (2023) obtiveram valor LOD de $5,0 \times 10^{-5} \mu\text{g g}^{-1}$ para análise de Pb em espécies de peixes. Embora estes últimos valores sejam inferiores ao valor obtido, vale ressaltar que os autores aplicaram a técnica de microextração, o que justifica os baixos valores de LOD. No entanto, os valores encontrados para o RSD foram inferiores a 10%, sugerindo que o método que utiliza DES como solvente extrator apresenta uma precisão valiosa.

Devido à ausência de uma amostra certificada de CP, a exatidão foi avaliada por meio da análise de amostras de material certificado de sedimentos marinhos (PACS-2) e sedimentos fluviais (RS-3). Os resultados foram avaliados considerando o teste t de *Student*, com nível de confiança de 95%, e estão expressos na Tabela 6.

Tabela 6 - Concentração de Pb para amostras certificadas (CRM) e porcentagem de concordância com as concentrações expressas no material certificado após DES-UAE

	Concentração de Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)		Concordância (%)	Teste t de <i>Student</i> (t calculado = 4,31)
	DES-UAE	CRM		
PACS-2	$190,28 \pm 4,98$	183 ± 8	$104,0 \pm 2,7$	2,53
RS-3	$137,57 \pm 1,99$	$129,0 \pm 1,7$	$106,6 \pm 1,5$	7,43

Fonte: a autora

Embora o teste t tenha revelado uma diferença significativa com um intervalo de confiança de 95% para o CRM RS-3 ($p < 0,05$), os valores de concordância situaram-se no intervalo aceitável de 80-110%, atestando que a exatidão do método é satisfatória (AOAC 2016; Marim *et al.*, 2023;).

O método DES-UAE foi comparado com a digestão ácida parcial por ICP-MS, uma técnica analítica sensível capaz de determinar com exatidão a concentração de Pb nas amostras A e B. Considerando o teste t pareado com 95% de confiança, observou-se que não existe diferença significativa ($p > 0,05$) entre o método DES-UAE proposto (amostra A: $10,37 \pm 0,27 \mu\text{g g}^{-1}$ e amostra B: $1,64 \pm 0,16 \mu\text{g g}^{-1}$ de Pb) e a digestão ácida convencional combinada com a análise ICP-MS (amostra A: $11,03 \pm 1,37 \mu\text{g g}^{-1}$ e amostra B: $1,48 \pm 0,51 \mu\text{g g}^{-1}$ de Pb). Sendo assim, o método proposto é adequado para a determinação de Pb no CP.

5.6 APLICAÇÃO ANALÍTICA

O método foi aplicado para analisar 8 amostras de CP, provenientes de poços *offshore* (amostras A, B, C, D e E) e *onshore* (amostras F, G e H). A concentração de Pb determinada nas amostras analisadas desses dois poços é apresentada na Tabela 7.

Tabela 7 - Concentração de Pb em amostras CP de poços *offshore* e *onshore* obtidas por DES-UAE e GF AAS

Identificação	Profundidade (m)	Concentração de Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)
A	4489	$10,37 \pm 0,27$
B	5380	$1,64 \pm 0,16$
C	5520	$131,67 \pm 13,36$
D	5694	$168,39 \pm 3,08$
E	5756	$160,77 \pm 3,72$
F	77	$1,14 \pm 0,14$
G	399	$6,13 \pm 0,36$
H	715	$2,98 \pm 0,19$

Fonte: a autora

A Tabela 7 mostra que a concentração de Pb é maior nos poços *offshore* (C, D e E) do que nos poços *onshore* (F, G e H). O CP é uma mistura de fragmentos de rocha e fluido de perfuração, e devido às condições de pressão, temperatura e profundidade, as extrações em poços *offshore* são complexas, interferindo na escolha do fluido utilizado no processo de perfuração (Kazamias; Zorpas, 2021). Geralmente, os fluidos de perfuração à base de petróleo e os aditivos utilizados para a extração de matéria-prima em águas ultraprofundas são as principais fontes de contaminação ambiental (Fontana *et al.*, 2021; Pozebon *et al.*, 2009; Yuan *et al.*, 2022).

Além disso, as amostras A e B de poços *offshore* apresentaram baixas concentrações de Pb em comparação com os valores obtidos para as amostras C, D e E. Isso se deve ao fato das amostras serem provenientes de diferentes poços caracterizados por diferentes processos de perfuração. Vale ressaltar que a formação rochosa, granulometria do CP, densidade das partículas, forma, teor de umidade e volume de fluido dependem do processo de perfuração, o que acaba influenciando nas características do CP (Kazamias; Zorpas, 2021; Manjula *et al.*, 2017).

Conforme determina a legislação brasileira, os CP não podem ser descartados, a menos que a concentração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

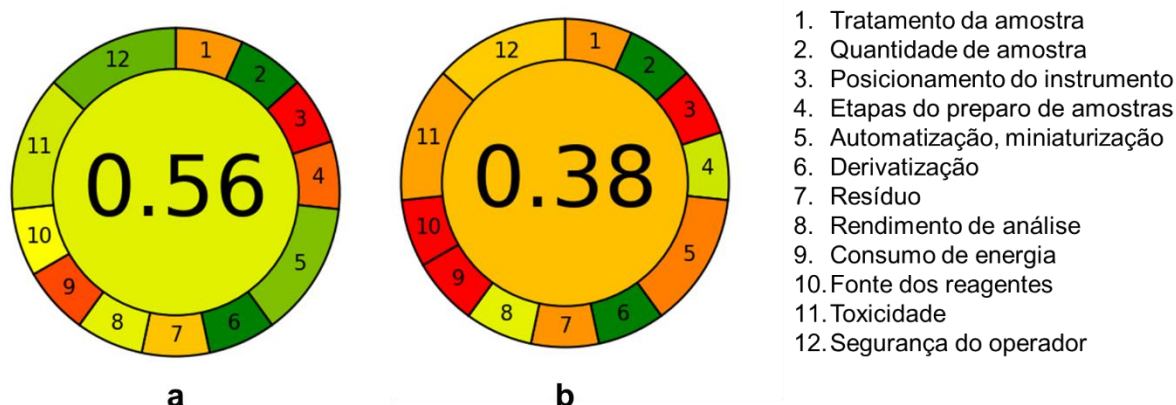
seja inferior à 10 ppm e que se confirme a ausência de óleo livre. Com relação aos fluidos de perfuração (aquosos e não aquosos), a análise da concentração de metais como o Pb é realizada, entretanto, não existem limites definidos. (IBAMA, 2018; CONAMA, 2005)

Pozebon *et al.* (2009) avaliaram metais em CP durante atividades de perfuração em águas profundas, encontrando para amostras misturadas com fluidos oleosos, valores de Pb que variaram de 101 a 178 $\mu\text{g g}^{-1}$, semelhantes aos obtidos para os poços C, D e E, mostrando que possivelmente foram utilizados fluidos de base sintética/oleosa nessas profundidades. Marim *et al.* (2023) avaliaram a composição dos CP por difração de raios X (DRX), mostrando a presença de quartzo (SiO_2), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) e calcita (CaCO_3) nas amostras com profundidades de 77 (F) e 399 m (G). Além disso, a 715 m (H), o CP apresentou sulfato de cálcio (CaSO_4) em sua composição. Devido à formação de possíveis complexos, estes minerais podem influenciar a concentração de Pb nas amostras. Por exemplo, Breuer e Peppe (2008) mostraram que o CP de poços *offshore* incorpora Pb a monossulfetos de ferro. Por conseguinte, tendo em conta a avaliação do Pb na CP, o método de extração desenvolvido pelo DES-UAE foi rápido, simples e eficaz, evitando a utilização de substâncias químicas perigosas e constituindo uma alternativa aos métodos tradicionais de extração.

5.7 ANÁLISE DO PERFIL DE QUÍMICA ANALÍTICA VERDE

A fim de avaliar o procedimento de preparo de amostras proposto usando DES-UAE e o método convencional utilizando digestão ácida conforme os 12 princípios da química analítica verde, utilizou-se a calculadora AGREE, e o gráfico gerado assim como o relatório contendo a pontuação de cada princípio encontram-se na Figura 8.

Figura 8 - Gráfico gerado pela calculadora AGREE. (a) Análise da DES-UAE (b) Análise da digestão ácida em bloco digestor (c) Relatório geral com cada pontuação



Avaliação	Pontuação DES-UAE (a)	Pontuação digestão ácida (b)	Peso
1	0,30	0,30	2
2	1,00	1,00	2
3	0,00	0,00	2
4	0,20	0,60	2
5	0,75	0,25	4
6	1,00	1,00	2
7	0,39	0,29	2
8	0,55	0,55	2
9	0,14	0,00	2
10	0,50	0,00	2
11	0,59	0,32	4
12	0,80	0,4	4

c

Fonte: a autora

Como demonstra o gráfico da Figura 8 (a), o resultado obtido para a análise do quão verde é o método posposto foi de 0,56 em uma escala de 0 a 1, indicando que o método apresenta boa concordância com os princípios da química analítica verde. Por outro lado, a digestão ácida apresentou um valor de 0,38, estando abaixo da média, indicando que essa metodologia atende poucos requisitos ambientalmente amigáveis.

Com relação ao princípio 1, técnicas de análise sem o preparo de amostra são desejadas, uma vez que reduzem os danos ambientais e problemas ao operador relacionados à etapa de preparo de amostras. Entretanto, devido à complexidade de amostras como o CP, análises diretas não são recomendáveis, pois podem interferir na sensibilidade da técnica. Além disso, é necessário que haja um processo de

preparo de amostra para a extração do Pb do meio reacional para o meio aquoso previamente à análise por GF AAS. (Mendes, 2021; Pereira; Wojnowski; Tobiszewski, 2020).

Em relação à avaliação do princípio 3, técnicas *in-line* e *on-line* (permitem o controle e monitoramento do processo em tempo real) de avaliação são preferíveis, uma vez que otimizam a análise de um composto alvo. Entretanto, cabe ressaltar que devido às limitações instrumentais, os requisitos dessa avaliação não são atendidos, sendo o método de análise caracterizado como *off-line*, recebendo nota 0,00 no método DES-UAE e na digestão ácida convencional. Em relação ao tópico 4, a DES-UAE apresenta uma pontuação menor (0,20) comparado à digestão ácida (0,60) (Figura 8 (c)), devido ao processo de síntese do solvente.

Na análise do princípio 7, no método proposto, apenas um pequeno volume de resíduo é gerado, uma vez a UAE necessita de pouco volume de DES para extração do analito. Sendo assim, uma nota de 0,39 foi atribuída, sendo superior ao método convencional (0,29).

No que diz respeito ao princípio 9, foi avaliada a quantidade de energia necessária para o desenvolvimento da técnica. Como o objetivo deste trabalho era o de comparar o procedimento de preparo de amostras, sendo a técnica, uma limitação instrumental, optou-se por comparar os instrumentos utilizados na etapa de preparo de amostras, sendo o ultrassom com controle de temperatura (1,3 kWh) e bloco digestor (6,6 kWh). Nesse contexto, o método proposto apresentou nota de 0,14, sendo superior a digestão ácida convencional em bloco digestor (nota 0,00).

Comparando os procedimentos de preparo de amostras, a DES-UAE se mostrou ambientalmente amigável em relação à miniaturização, toxicidade e segurança do operador, uma vez que baixa quantidade de solvente é utilizada no processo de extração de Pb, e os reagentes são de baixo grau de toxicidade por serem obtidos de fontes naturais e renováveis, sendo importantes fatores dentre os princípios da química analítica verde (Mendes, 2021).

6 CONCLUSÃO

A extração de Pb em amostras de CP utilizando DES-UAE para determinação de Pb por GF AAS, revelou-se uma abordagem eficaz, precisa, simples, de baixo custo e ambientalmente amigável comparadas às técnicas clássicas, uma vez que preenche alguns dos princípios da química analítica verde devido à utilização de reagentes de baixa toxicidade, sendo uma excelente alternativa aos métodos convencionais. A avaliação das superfícies de resposta indicou condições adequadas para os parâmetros de tempo, temperatura e porcentagem de água no DES (m/m) para proceder às extrações. Os baixos valores de LOD e LOQ indicam boa capacidade da técnica para determinação de elementos em baixas concentrações apesar da complexidade da amostra. A concentração de Pb em amostras de CP de poços *onshore* e *offshore* foi determinada de forma satisfatória, sugerindo que a diferença de concentração determinada entre os dois poços está possivelmente relacionada com o processo de extração realizado, o tipo de fluido utilizado e a composição da rocha.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, Paola Cardoso de; ARAÚJO, Ofélia de Queiroz Fernandes; MEDEIROS, José Luiz de. Managing offshore drill cuttings waste for improved sustainability. **Journal of Cleaner Production**, v. 165, p. 143-156, 1 nov. 2017.

ALOTHMAN, Zeid A.; HABILA, Mohamed A.; YILMAZ, Erkan; ALABDULLKAREM, Erman A.; SOYLAK, Mustafa. A novel deep eutectic solvent microextraction procedure for enrichment, separation and atomic absorption spectrometric determination of palladium at ultra-trace levels in environmental samples. **Measurement**, v. 153, p. 107394, 1 mar. 2020.

ALTUNAY, Nail; ELIK, Adil; GÜRKAN, Ramazan. Monitoring of some trace metals in honeys by flame atomic absorption spectrometry after ultrasound assisted-dispersive liquid microextraction using natural deep eutectic solvent. **Microchemical Journal**, v. 147, p. 49–59, 1 jun. 2019a.

ALTUNAY, Nail; ELIK, Adil; GÜRKAN, Ramazan. Innovative and practical deep eutectic solvent based vortex assisted microextraction procedure for separation and preconcentration of low levels of arsenic and antimony from sample matrix prior to analysis by hydride generation-atomic absorption spectrometry. **Food Chemistry**, v. 293, p. 378–386, 30 set. 2019b.

ALVES, Gabrielle Medeiros; PETRI JÚNIOR, Irineu. Microwave remediation of oil-contaminated drill cuttings – A review. **J. Pet. Sci. Eng.**, 207, 109137, 2021.

ANDRADE, Débora Coelho; MONTEIRO, Sofia Aquino; MERIB, Josias. A review on recent applications of deep eutectic solvents in microextraction techniques for the analysis of biological matrices. **Adv. Sample Prep.**, 1, 100007, 2022.

ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS. **Appendix F: Guidelines for Standard Method Performance Requirements**. AOAC Official Methods of Analysis, 2016.

BAĞDA, Esra; ALTUNDAĞ, Huseyin; TÜZEN, Mustafa; SOYLAK, Mustafa. A Novel Selective Deep Eutectic Solvent Extraction Method for Versatile Determination of Copper in Sediment Samples by ICP-OES. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, 99, 264-269, 2017.

BALL, Andrew S.; STEWART, Richard J.; SCHLIEPHAKE, Kirsten. A review of the current options for the treatment and safe disposal of drill cuttings. **Waste Management & Research**, v. 30, n. 5, p. 457–473, 1 maio 2012.

BANDEIRA, Rafaely Angélica Fonseca. **Uso de cascalho de perfuração de poços de petróleo na confecção de cbuq (concreto betuminoso usinado a quente)**. 2019. 103 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia do Petróleo) - Centro de Ciências Exatas e da Terra. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, RN.

BANJARE, Ramesh Kumar; BANJARE, Manoj Kumar; BEHERA, Kamalakanta;

PANDEY, Siddharth; GHOSH, Kallol K. Micellization Behavior of Conventional Cationic Surfactants within Glycerol-Based Deep Eutectic Solvent. **ACS Omega**, v. 5, n. 31, p. 19350–19362, 11 ago. 2020.

BENDICHO, C.; DE LA CALLE, I.; PENA, F.; COSTAS, M.; CABALEIRO, N.; LAVILLA, I. Ultrasound-assisted pretreatment of solid samples in the context of green analytical chemistry. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 31, p. 50–60, 1 jan. 2012.

BREUER, Eric; SHIMMIELD, Graham; PEPPE, Oliver. Assessment of metal concentrations found within a North Sea drill cuttings pile. **Marine Pollution Bulletin**, v. 56, n. 7, p. 1310–1322, 1 jul. 2008.

ÇITAK, Demirhan; SABANCI, Dilek. Response surface methodology and hydrophobic deep eutectic solvent based liquid phase microextraction combination for determination of cadmium in food and water samples. **Journal of Food Measurement and Characterization**, v. 15, n. 2, p. 1843–1850, 1 abr. 2021.

COCHRANE, S. K. J.; EKEHAUG, E.; PETTERSEN, R.; REFIT, E. C.; HANSEN, I. M.; AAS, L. M. S. Detection of deposited drill cuttings on the sea floor - A comparison between underwater hyperspectral imagery and the human eye. **Marine Pollution Bulletin**, v. 145, p. 67–80, 1 ago. 2019.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA nº 357, de 17 de Março de 2005 – Retificada**. Disponível em: https://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/legislacao/Resolucao/2005/res_conama_357_2005_classificacao_cor_pos_agua_rtfcd_a_ltrd_res_393_2007_397_2008_410_2009_430_2011.pdf. Acesso em 04 dez. 2023.

COSTA, L.C.; CARVALHO, C.F.; SOARES, A.S.F.; SOUZA, A.C.P.; BASTOS, E.F.T.; GUIMARÃES, E.C.B.T.; SANTOS, J.C.; CARVALHO, T.; CALDERARI, V.H.; MARINHO, L.S.; MARQUES, M.R.C. Physical and chemical characterization of drill cuttings: A review. **Marine Pollution Bulletin**, v. 194, p. 115342, 1 set. 2023.

CRAVEIRO, Rita; DUSSCHOOTEN, Fleur; NABAIS, Ana R.; BOBOESCU, Iulian; LO, Calvin; NEVES, Luísa A.; SÁ, Marta. Deep eutectic systems for carbonic anhydrase extraction from microalgae biomass to improve carbon dioxide solubilization. **Journal of CO₂ Utilization**, 65, 102225, 2022.

ELAHI, Fazal; ARAIN, Muhammad Balal; KHAN, Wajid Ali; SHAH, Nasrullah; KAZI, Tasneem Gul. Speciation and determination of chromium by ultrasound-assisted deep eutectic solvent liquid–liquid microextraction followed by flame atomic absorption spectrometry. **Chemical Papers**, v. 75, n. 2, p. 717–724, 1 fev. 2021.

ELGARAHY, A. M.; ELWAKEEL, K. Z.; MOHAMMAD, S. H.; ELSHOUBAKY, G. A. A critical review of biosorption of dyes, heavy metals and metalloids from wastewater as an efficient and green process. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 4, p. 100209, 1 out. 2021.

ELIK, Adil; BINGÖL, Deniz; ALTUNAY, Nail. Ionic hydrophobic deep eutectic

solvents in developing air-assisted liquid-phase microextraction based on experimental design: Application to flame atomic absorption spectrometry determination of cobalt in liquid and solid samples. **Food Chemistry**, v. 350, p. 129237, 15 jul. 2021.

FERREIRA, Bruno; BEIK, Junior V.; ALVES, Salvino J. Z.; HENRIQUE, Flavia A.; SAUER, Elenise; CHORNOBAI, Cesar A. Ultrasound assisted extraction for lipids determination in food: A Laboratory Experiment. **Química Nova**, v.43, set. 2020.

FLORINDO, Catarina; OLIVEIRA, F.S.; RABELO, L. P. N.; FERNANDES, Ana M. Insights into the synthesis and properties of deep eutectic solvents based on cholinium chloride and carboxylic acids. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 2, n. 10, p. 2416–2425, 6 out. 2014.

FONTANA, Klaiani Bez; ARAUJO, Rennan Geovanny; OLIVEIRA, Fernando J. S.; BASCUÑAN, Vera L. A. F.; MARANHÃO, Tatiane de Andrade. Rare earth elements in drill cutting samples from off-shore oil and gas exploration activities in ultradeep waters. **Chemosphere**, v. 263, p. 127984, 1 jan. 2021.

GHANEMI, Kamal; NAVIDI, Mohammad Amin; FALLAH-MEHRJARDI, Mehdi; DADOLAH-SOHRAB, Ali. Ultra-fast microwave-assisted digestion in choline chloride–oxalic acid deep eutectic solvent for determining Cu, Fe, Ni and Zn in marine biological samples. **Anal. Methods**, v. 6, n. 6, p. 1774–1781, 2014.

HABIBI, Emadaldin; GHANEMI, Kamal; FALLAH-MEHRJARDI, Mehdi; DADOLAH-SOHRAB, Ali. A novel digestion method based on a choline chloride–oxalic acid deep eutectic solvent for determining Cu, Fe, and Zn in fish samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 762, p. 61–67, 31 jan. 2013.

HABIBOLLAHI, Mohammad Hossein; KARIMYAN, Kamaledin; ARFAEINIA, Hossein; MIRZAEI, Nezam; SAFARI, Yahya; AKRAMIPOUR, Reza; SHARAFI, Hooshmand, FATTAHI, Nazir. Extraction and determination of heavy metals in soil and vegetables irrigated with treated municipal wastewater using new mode of dispersive liquid–liquid microextraction based on the solidified deep eutectic solvent followed by GFAAS. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 99, n. 2, p. 656–665, 2019.

HANIFAR Kalinaki; ALMAJIDI, Yasir q.; JABABAR, Hijran Sanaan; RAMÍREZ-CORONEL, Andrés Alexis; ALTALBAWY, Farag M. A. ALMULLA, Abbas F.; JALIL, Abduladheem, Turki; AWAD, Sameer A.; BARBOZA-ARENAS, Luis Andres. An Environmental-friendly Procedure Based on Deep Eutectic Solvent for Extraction and Determination of Toxic Elements in Fish Species from Different Regions of Iraq. **Journal of Food Protection**, v. 86, 100101, jul. 2023.

HU, Guangji; LI, Jianbing; ZENG, Guangming. Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 261, p. 470–490, 15 out. 2013.

HUANG, Kaiyou; SHEN, Yingjie; WANG, Xiaoyan; SONG, Xiaolong; YUAN, Wenyi;

XIE, Junying; WANG, Shenyang; BAI, Jianfeng; WANG, Jingwei. Choline-based deep eutectic solvent combined with EDTA-2Na as novel soil washing agent for lead removal in contaminated soil. **Chemosphere**, v. 279, p. 130568, 1 set. 2021.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS. **Instrução Normativa 1, de 02 de Janeiro de 2018**. Ministério do Meio Ambiente. Disponível em: <https://www.ibama.gov.br/component/legislacao/?view=legislacao&legislacao=137998#:~:text=O%20descarte%20de%20cascalho%20com,0%20conforme%20m%C3%A9todo%20EPA%201644>. Acesso em 04 dez. 2023.

JONES, Ross; WAKEFORD, Mary; CURREY-RANDALL, Leanne; MILLER, Karen; TONIN, Hemerson. Drill cuttings and drilling fluids (muds) transport, fate and effects near a coral reef mesophotic zone. **Marine Pollution Bulletin**, v. 172, p. 112717, 1 nov. 2021.

KADAPURE, Santosh Ashok, KIRAN, A.; ANANT, J.; DAYANAND, N.; RAHUL P.; POONAM, K. Optimization of conversion of Pongamia pinnata oil with high FFA to biodiesel using novel deep eutectic solvent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 5331-5336, 2017.

KARIMI, Mehdi; DADFARNIA, Shayessteh; SHABANI, Ali Mohammad Haji; TAMADDON, Fatemeh; AZADI, Davood. Deep eutectic liquid organic salt as a new solvent for liquid-phase microextraction and its application in ligandless extraction and preconcentraion of lead and cadmium in edible oils. **Talanta**, v. 144, p. 648–654, 1 nov. 2015.

KARIMI, Mehdi; SHABANI, Ali Mohammad Haji; DADFARNIA, Shayessteh. Deep eutectic solvent-mediated extraction for ligand-less preconcentration of lead and cadmium from environmental samples using magnetic nanoparticles. **Microchimica Acta**, v. 183, n. 2, p. 563–571, 1 fev. 2016.

KAZAMIAS, George; ZORPAS, Antonis. A. Drill cuttings waste management from oil & gas exploitation industries through end-of-waste criteria in the framework of circular economy strategy. **Journal of Cleaner Production**, v. 322, p. 129098, 1 nov. 2021.

KAZI, Tasneem Gul; AFRIDI, Hassan Imran; BHATTI, Murk; AKHTAR, Asma. A rapid ultrasonic energy assisted preconcentration method for simultaneous extraction of lead and cadmium in various cosmetic brands using deep eutectic solvent: A multivariate study. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 51, p. 40–48, 1 mar. 2019.

KHANDELWAL, Sarita; TAILOR, Yogesh Kumar; KUMAR, Mahendra. Deep eutectic solvents (DESS) as eco-friendly and sustainable solvent/catalyst systems in organic transformations. **J. Mol. Liq.**, 215, 345-386, 2016.

KOGBARA, Reginal B.; AYOTAMUNO, Josiah; ONUOMAH, Ikechukwu; EHIO, Victoria. Stabilisation/solidification and bioaugmentation treatment of petroleum drill cuttings. **Applied Geochemistry**, v. 71, p. 1–8, 1 ago. 2016.

LASHARI, Ayaz A.; KAZI, Tasneem, BAIG, Jameel Ahmed; AFRIDI, Hassan Imran. Developed a modified liquid–liquid micro-extraction method for the preconcentration

of cadmium in groundwater samples of aquifers at different depth in a coal mining area. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 101, n. 14, p. 1966–1977, 14 nov. 2021.

LUCENA, R.; CÁRDENAS, S. **Analytical Sample Preparation With Nano - and Other High Performance Materials**. Elsevier, 2021.

LUO, Xiaoming; GONG, Haiyang; HE, Ziling; ZHANG, Peng; HE, Limin. Recent advances in applications of power ultrasound for petroleum industry. **Ultrason. Sonochem.**, 70, 105337, 2021.

LUVIZON, Fabiana. **Aplicação de solventes eutéticos profundos para extração de metais em amostras biológicas: uma alternativa ambientalmente amigável para determinação de cádmio e chumbo por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite**. 2022. 79f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Universidade Federal de Santa Catarina, SC.

LV, Quanwei; WANG, Li'ao; JIANG, Jiaojiao; MA, Shuda; LIU, Lingyue; ZHOU, Zili; LIU, Li, WANG, Xiang, BAI, Jisong. Catalytic pyrolysis of oil-based drill cuttings over metal oxides: The product properties and environmental risk assessment of heavy metals in char. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 159, p. 354–361, 1 mar. 2022.

MANJULA, E. V. P. J.; ARIYARATNE, W. R. Hiromi; RATNAYAKE, Chandana; MELAAENEN, Morten C. A review of CFD modelling studies on pneumatic conveying and challenges in modelling offshore drill cuttings transport. **Powder Technology**, v. 305, p. 782–793, 1 jan. 2017.

MARIM, Renan; COELHO JUNIOR, Gilberto S.; AZEVEDO, Paola C. C.; BORGES, Daniel L. G.; MARANHÃO, Tatiane A.; OLIVEIRA, Fernando J. S.; BASCUÑAN, Vera L. A. F.; CHAVES, Eduardo S. Assessment of Chlorine, Fluorine, and Sulfur Concentrations in Depth Profile of Drill Cuttings from Onshore and Offshore Oil and Gas Exploration Wells. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2023.

MARTÍNEZ, David; GRINDLAY, Guillermo; GRAS, Luis; MORA, Juan. Determination of cadmium and lead in wine samples by means of dispersive liquid–liquid microextraction coupled to electrothermal atomic absorption spectrometry. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 67, p. 178–183, 1 abr. 2018.

MARTINS, Silas Sarkiz da Silva; AZEVEDO, Matheus Oliveira de; SILVA, Mikaias Pereira da; SILVA, Valdenildo Pedro da. Produção de petróleo e impactos ambientais: algumas considerações. **HOLOS**, v. 6, p. 54–76, 11 dez. 2015.

MATONG, Joseph M.; NYABA, Luthando; NOMNGONGO, Philiswa N. Determination of As, Cr, Mo, Sb, Se and V in agricultural soil samples by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after simple and rapid solvent extraction using choline chloride-oxalic acid deep eutectic solvent. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 135, p. 152–157, 1 jan. 2017.

MEMON, Zainab Manzoor; YILMAZ, Erkan; SHAH Afsheen Mushtaque; KAZI, Tasneem. A green ultrasonic-assisted liquid–liquid microextraction technique based on deep eutectic solvents for flame atomic absorption spectrometer determination of trace level of lead in tobacco and food samples. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 16, n. 4, p. 687–694, 1 abr. 2019.

MENDES, Leila Dorácio. **Uma abordagem verde para a degradação de DDT em água e monitoramento de seus metabólitos comparando a eficiência de diferentes nanopartículas de Pd sintetizadas**. 2021. 104f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Universidade Federal de Santa Catarina, SC

NEW, Eng Kein; WU, Ta Yeong; LEE, Cornelius BasEng Kein; WU, POON, Zi Yet; LOOW, Yu-Loong; FOO, Luther Yang Wei; PROCENTESE, Alessandra; SLOW, Lee Fong; TEOH, Wen Hui; DAUD, Nik Norsyahariati Nik; MOHAMMAD, Abdul Wahab. Potential use of pure and diluted choline chloride-based deep eutectic solvent in delignification of oil palm fronds. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 123, p. 190–198, 1 mar. 2019.

NJUGUNA, James; SIDDIQUE, Shohel; KWROFFIE, Lorraine Bakah; PIROMRAT, Siwat; ADDAE-AFOAKWA, Kofi; EKEH-ADEGBOTOLU, Urenna; OLUYEMI, Gbenga; YATES, Kyari; MISHRA, Ajay Kumar; MOLLER, Leon. The fate of waste drilling fluids from oil & gas industry activities in the exploration and production operations. **Waste Management**, v. 139, p. 362–380, 15 fev. 2022.

NOWAK, Paweł Mateusz; WIETECH-POSŁUSZNY, Renata; PAWLISZYN, Janusz. White Analytical Chemistry: An approach to reconcile the principles of Green Analytical Chemistry and functionality. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 138, p. 116223, 2021.

PAIVA, Alexandre; CRAVEIRO, Rita, AROSO, Ivo; MARTINS, Marta; REIS, Rui L.; DUARTE, Ana Rita. C. Natural Deep Eutectic Solvents – Solvents for the 21st Century. **ACS Sustain. Chem. Eng.**, v.2, p.1063-1071, 2014.

PEREIRA, Francisco Pena; WOJNOWSKI, Wojciech; TOBISZEWSKI, Marek. AGREE—Analytical GREENness Metric Approach and Software. **Anal. Chem.**, v.92 p.10076–10082, 15 jun. 2020

PEREIRA, Juliana S. F.; MORAES, Diego; ANTES, Fabiane, DIEHL, Liange. Determination of metals and metalloids in light and heavy crude oil by ICP-MS after digestion by microwave-induced combustion. **Microchemical Journal**, Brazilian National Meeting of Analytical Chemistry, 2009. v. 96, n. 1, p. 4–11, 1 set. 2010.

PINHEIRO, Fernanda C.; AGUIRRE, Miguel Ángel; NÓBREGA, Joaquim A.; GONZÁLEZ-GALLARDO, Nerrea; RAMÓN, Diego R.; CANALS, Antonio. Dispersive liquid-liquid microextraction based on deep eutectic solvent for elemental impurities determination in oral and parenteral drugs by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 1185, p. 339052, 15 nov. 2021.

POZEBON, Dirce; SANTOS, João Henrique Zimnoc dos; PERALBA, Maria do

Carmo; MAIA, Sandra Maria. Metals, arsenic and hydrocarbons monitoring in marine sediment during drilling activities using NAFs. **Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography, MAPEM**. v.56, n. 1, p.22-31, 1 jan, 2009.

POZEBON, Dirce; LIMA, Eder C.; MAIA, Sandra M.; FACHEL, Jandyra M. G. Heavy metals contribution of non-aqueous fluids used in offshore oil drilling. **Fuel**, v. 84, p.53–61, jan, 2005.

SAHA, Suman Kumar; DEY, Suhrita; CHAKRABORTY, Runu. Effect of choline chloride-oxalic acid based deep eutectic solvent on the ultrasonic assisted extraction of polyphenols from *Aegle marmelos*. **Journal of Molecular Liquids**, v. 287, p. 110956, 1 ago. 2019.

SAMPAIO JUNIOR, Jesus; AMARAL, Nelson M. B. do; ZONTA, Everaldo; MAGALHÃES, Marcio O. L. Barium and sodium in sunflower plants cultivated in soil treated with wastes of drilling of oil well. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, p. 1100–1106, nov. 2015.

SANTOS, Launa Bastos; ASSIS, Rosivan Santos; BARRETO, Jeferson Alves; BEZERRA, Marcos Almeida; NOVAES; Cleber Galvão; LEMOS, Valfredo Azevedo. Deep eutectic solvents in liquid-phase microextraction: Contribution to green chemistry. **TrAC Trends Anal. Chem.**, 146, 116478, 2022.

SANTOS, J. M., *et al.* Microwave Drying of Drilled Cuttings in the Context of Waste Disposal and Drilling Fluid Recovery. **Energy Technol.**, 2, 832-838, 2014.

SCHARF, Jéssika M.; PEREIRA, Marina S. JÚNIOR, Irineu P.; PENA, Matheus M. R. ATAÍDE, Carlos H. Eco-friendly ultrasound-assisted extraction method for determination of metals in oily sludges using inductively coupled plasma-mass spectrometry. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 0, n. 0, p. 1–15, 15 dez. 2021.

SINGH, Madhu; KUMAR, Vaishnu; CHAUDHARY, Mansi; SINGH, P. A mini review on synthesis, properties and applications of deep eutectic solvents. **Journal of the Indian Chemical Society**, v. 98, n. 11, p. 100210, 1 nov. 2021.

SILVA, Jessee S. Azevedo; CHAVES, Eduardo S.; SANTOS, Éder J. dos; SAINT'PIERRE, Tatiana D.; FRESCURA, Vera Lúcia A.; CURTIUS, Adilson J. Calibration techniques and modifiers for the determination of Cd, Pb and Tl in biodiesel as microemulsion by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **J. Braz. Chem. Soc.**, 2010.

SHISHOV, Andrey; POCHIVALOV, Aleksei.; NUGBIENYO, Lawrence; ANDRUCH, Vasil; BULATOV, Andrey. Deep eutectic solvents are not only effective extractants. **TrAC Trends in Analytical Chemistry** v.129, 115956, 2020.

SOROURADDIN, Saeed; FARAJZADEH, Mir Ali; DASTOORI, Hossein; OKHRAVI, Tohid. Development of an air-assisted liquid-liquid microextraction method based on

a ternary solidified deep eutectic solvent in extraction and preconcentration of Cd(II) and Zn(II) ions. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 101, n. 11, p. 1567–1580, 2 set. 2021.

STUCKMAN, Mengling. Y.; LOPANO, Christina L. BERRY, Samantha M.; HAKALA, J. Alexandra. Geochemical solid characterization of drill cuttings, core and drilling mud from Marcellus Shale Energy development. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 68, p. 102922, 1 ago. 2019.

TANG, Weiyang; AN, Yenay; ROW, Kyung Ho. Emerging applications of (micro) extraction phase from hydrophilic to hydrophobic deep eutectic solvents: opportunities and trends. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 136, p. 116187, 1 mar. 2021.

TOPÇU, Mehmet A., KALEM, Volkan, RÜŞEN, Aydin. Processing of anode slime with deep eutectic solvents as a green leachant. **Hydrometallurgy**, 205, 105732, 2021.

WANG, Xinsheng; WU, Yanfang; LI, Jie; WANG, Aoxiang; LI, Guangyao; REN, Xueli; YIN, Weiping. Ultrasound-assisted deep eutectic solvent extraction of echinacoside and oleuropein from *Syringa pubescens* Turcz. **Industrial Crops and Products**, v. 151, p. 112442, 1 set. 2020a.

WANG, Yang; PENG, Bin; ZHAO, Jing; WANG, Mengting; ZHAO, Longshan. Efficient extraction and determination of prenylflavonol glycosides in *Epimedium pubescens* Maxim. using deep eutectic solvents. **Phytochemical analysis: PCA**, v. 31, n. 3, p. 375–383, maio 2020b.

XIE, Bingxin; QIN, Jihong; SUN, Hui; WANG, Shu; LI, Xie. Leaching behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from oil-based residues of shale gas drill cuttings. **Environmental Pollution**, v. 288, p. 117773, 1 nov. 2021.

XU, Xianzhen; CAO, Dan; LIU, Jin; GAO, Jun; WANG, Xiaoyi. Research on ultrasound-assisted demulsification/dehydration for crude oil. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 57, p. 185–192, 1 out. 2019.

YANG, Xiaofang; YAN, Caixia; SUN, Yiping; LIU, Yong; YANG, Schengchun; DENG, Qingwen; TAN, Zhigiang; WEN, Xiaodong. Application of deep eutectic solvents in the pre-processing of atomic spectrometry analysis. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 149, p. 116555, 1 abr. 2022.

YOUSEFI, Seyeda Reza; ZOLFONOUN, Ehsan. A novel approach for developing on-line dispersive liquid–liquid microextraction using deep eutectic solvent for determination of cobalt ion in water samples by ICP-OES. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 18, n. 11, p. 2913–2918, 1 nov. 2021.

YUAN, Lipin; JIANG, Wenmin; LI, yun; LEI, Rui; CHENG, Bin; WU, Liangliang; XIONG, Yonggiang. Reconstruction of geochemical characteristics of original organic matter in drilling cuttings contaminated by oil-based mud. **Marine and Petroleum Geology**, v. 143, p. 105817, 1 set. 2022.

ZHANG, Qinghua; VIGIER, Karine de Oliveira; ROYER, Sébastien; JÉRÔME, François. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 21, p. 7108, 2012.

ZOUNR, Rizwan Ali; TUZEN, Mustafa; DELIGONUL, Nihal; KHUHAWAR, Muhammad Yar. A highly selective and sensitive ultrasonic assisted dispersive liquid phase microextraction based on deep eutectic solvent for determination of cadmium in food and water samples prior to electrothermal atomic absorption spectrometry. **Food Chemistry**, v. 253, p. 277–283, 1 jul. 2018a.

ZOUNR, Rizwan Ali; TUZEN, Mustafa; KHUHAWAR, Muhammad Yar. A simple and green deep eutectic solvent based air assisted liquid phase microextraction for separation, preconcentration and determination of lead in water and food samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **J. Mol. Liq.**, 259, 220-226, 2018b.