

**DETERMINAÇÃO DE ÍONS ZINCO EM
ÓLEOS LUBRIFICANTES POR
VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO
ANÓDICA**

Heitor Breno Pereira Ferreira

HEITOR BRENO PEREIRA FERREIRA

DETERMINAÇÃO DE ÍONS ZINCO EM ÓLEOS
LUBRIFICANTES POR VOLTAMETRIA DE
REDISSOLUÇÃO ANÓDICA

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química Analítica.

UIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Belo Horizonte

2008

*Dedico este trabalho a Tatiana Lima,
a minha família
e a meus amigos.*

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, pois com certeza sem sua força jamais eu chegaria ao final desse trabalho.

Ao professor Paulo Jorge Sanches Barbeira, pela oportunidade trabalhar neste projeto e orientação.

Aos Mestres que dedicaram para a minha formação, especialmente aos professores Valmir Fascio Juliano, Rodinei Augusti, Simone de Fátima Barbosa Tófani, Isabel Cristina Pereira Fortes e Letícia Malta Costa.

Aos colegas de faculdade Frederico Mendes Almeida, Mateus Carvalho, Lino Augusto, Lucas Santos Oliveira, pela amizade, companheirismo, paciência e apoio durante todo o curso.

A todos os outros colegas de faculdade que tive a oportunidade de conhecer.

Aos amigos do LIMA, Mariana, Bruno, Beatriz, Paulo Henrique, Juliana, Thiago e Marcelle. Aos amigos do LEC, Camila, Itânia, Lílian, Pedro, Júlio, Soninha, Suzy, Walquíria, Marco, Carol, Cássio, Chico e Wander.

A Soninha e ao Fred pela força dada revisão do Abstract.

Aos meus grandes amigos Vinícius, Ana, Roberto, Prefeito UFMG, Charles Márcio, Charles Aguilár, Éder, Lílian, Gustavo, pelo companheirismo e apoio durante todos os momentos, principalmente os difíceis.

Ao grande Anderson Perpétuo pela amizade e pela incansável ajuda na construção de acessórios para os equipamentos.

Aos técnicos Gustavo e Sandra pelas análises de espectrometria por absorção atômica com chama.

Ao meu irmão, Rodrigo, meus tios Carlos Alberto, Suely Ferreira, Solange Ferreira, Maria Antonieta, Efigênia Ferreira, Maria Cleusa, Ronaldo e Luís, meu avô Heitor Ferreira e minha avó Adalgisa Ferreira pela confiança, carinho e por tudo que fizeram pela minha vida e por mais esta minha vitória.

A minha mãe Fátima pelo amor e apoio durante toda minha vida, pois só você sabe os momentos difíceis que passamos.

À minha Vida, Tatiana Lima, pelo seu amor, companheirismo, ajuda na parte experimental desse trabalho (e quantas foram), apoio em todos os momentos de decisão, dificuldade, alegria e tristeza, pelos finais de semana perdidos (ou ganhos?), pela revisão da dissertação. Com certeza só você sabe o que passei.

A todos os meus familiares e amigos que não foram citados, pois caso fosse possível listá-los seria impossível nomear todos.

Ao CNPq, pela bolsa concedida.

“Não há verdade que se esconda a infinito.”
(autor desconhecido)

Resumo

Nesta dissertação foi proposta a determinação de íons Zn em óleos lubrificantes automotivos novos (minerais e sintéticos), usados e em aditivos utilizando extração com HCl concentrado e H₂O₂ (30% v/v) auxiliada por um banho de ultrassom com aquecimento. A determinação de Íons Zn faz-se necessária devido ao mesmo ser um dos constituintes dos principais aditivos em óleos lubrificantes.

Para determinar as condições de extração foram feitos planejamentos experimentais (fatoriais fracionários, fatoriais completos e por composto central), sendo definido o máximo experimental em uma temperatura de 90°C em um tempo de 60 minutos, sendo utilizados 2,00 mL de HCl concentrado e 2,00 mL de H₂O₂ (30% m/v). Após a extração, foi quantificado Zn na fase aquosa por voltametria de redissolução anódica utilizando o eletrodo de gota pendente de mercúrio como eletrodo de trabalho. As análises voltamétricas foram reprodutíveis, apresentaram uma boa seletividade e sensibilidade com pequeno tempo de análise (em torno 30 s). Foi obtido um limite de detecção 4,3 mg Kg⁻¹ e um limite de quantificação de 5,9 mg Kg⁻¹.

Para a validação do procedimento foram feitas análises por ICP-OES seguindo a norma ASTM D4951. Os resultados foram comparados e verificou-se que não existe diferença significativa entre as metodologias ao nível de 95% de confiança pelo teste-t. Ainda foi feito um ensaio de recuperação em sete replicatas comprovando a eficácia da extração com resultados compreendidos entre 98 e 103%. Uma amostra de concentração declarada foi analisada e obteve-se um erro na precisão de 1,5 %, concretizando assim a validação do método.

Abstract

The determination of Zn ions in automotive new lubricating oils (minerals and synthetic), used oil and in additive by means of concentrated HCl and H₂O₂ aided by an ultrasonic bath with heating extraction was proposed. Zn determination is made necessary due to the same being one of the representatives of the main ones additive in lubricating oils.

In order to determine the extraction conditions multivariate designs were made (factorial fractional, full factorial and by central composition), being defined a 90°C as the maximum experimental temperature and a 60 minutes time, using 2.00 mL of HCl and 2.00 mL of H₂O₂ (30% w/v). After the extraction, Zn was quantified in the aqueous phase by anodic stripping voltammetry using the electrode of pending mercury drop as work electrode. The voltammetric analyses were reproducible and they presented a selectivity and sensibility in a small time of analysis (about 50 s). It was obtained a limit of detection of 2.95 mg Kg⁻¹ and a limit of determination of 4.49 mg Kg⁻¹ for a time deposition of 30s.

For the procedure validation analyses by ICP-OES following the norm ASTM D4951 were made. There were no significant differences among the methodologies by comparing results at the level of 95% of trust for the test-T. A recovery rehearsal in seven replicates was made, proving the effectiveness of the extraction. The results understood between 98 and 103%. An analysis of a certified sample reached an error in the precision of 1.5%, rendering the validation of the method.

Lista de Ilustrações

FIGURA 1. Esquema do processo de obtenção de óleos básicos a partir do petróleo.	17
FIGURA 2. Esquema do processo de obtenção de óleos básicos por via sintética	18
FIGURA 3. Estrutura do ditiofosfato zinco.	27
FIGURA 4. Sinais de excitação e corrente resultante para cada tipo de voltametria de redissolução.	34
FIGURA 5. Planejamento composto central para três fatores.	42
FIGURA 6. Estrutura do ionômero perfluorado Nafion.	46
FIGURA 7: Voltamograma de redissolução por varredura linear obtido na análise “ <i>in natura</i> ” de lubrificantes utilizando nafion no eletrodo de carbono vítreo com filme de mercúrio. $E_d = -1,3V$, $t_d = 600s$.	47
FIGURA 8. Voltamogramas de redissolução por onda quadrada obtidos para análise de extrato ácido em lubrificantes utilizando HCl com e sem diluição utilizando o eletrodo de gota pendente de mercúrio como eletrodo de trabalho. $E_d = -1,2 V$, $t_d = 10 s$.	49
FIGURA 9. Voltamogramas de redissolução por onda quadrada obtidos para avaliação da reprodutibilidade das extrações e das análises voltamétricas com a diluição do extrato ácido. $E_d = -1,2 V$, $t_d = 10 s$.	50
FIGURA 10. Voltamogramas de redissolução por onda quadrada dos eletrólitos suporte. $E_d = -0,7 V$, $t_d = 10 s$.	50
FIGURA 11. Voltamogramas de redissolução por onda quadrada obtidos para análise Zn no meio acetato de sódio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e no meio acetato de sódio/ácido acético $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. $V_{ex} = 1,00 \text{ mL}$; $E_d = -1,2 V$, $t_d = 30 s$.	51
FIGURA 12. Gráfico de Pareto para o planejamento fracionário 2^{4-1} .	54
FIGURA 13. Gráfico de valores previstos versus observados para o planejamento fracionário 2^{4-1} .	55
FIGURA 14. Gráfico de Pareto para o planejamento fatorial 2^3 .	56
FIGURA 15. Gráfico de corrente de pico em função do tempo de extração com os respectivos desvios padrões a cada ponto.	57
FIGURA 16. Superfície de resposta para o planejamento composto central 2^2 para as análises voltametria de redissolução anódica.	60
FIGURA 17. Gráfico de contorno para o planejamento composto central 2^2 para as análises voltametria de redissolução anódica.	60

FIGURA 18. Superfície de resposta para o planejamento composto central 2^2 para as análises por espectrometria por atômica com chama.	61
FIGURA 19. Gráfico de contorno para o planejamento composto central 2^2 para as análises por espectrometria por absorção atômica com chama.	61
FIGURA 20. Tabela de ANOVA para o planejamento composto central 2^2 para as análises por voltametria de redissolução anódica.	62
FIGURA 21. Tabela de ANOVA para o planejamento composto central 2^2 para as análises por espectrometria por absorção atômica com chama.	62
FIGURA 22. Gráfico de valores previstos versus observados para o planejamento composto central 2^2 para as análises por voltametria de redissolução anódica.	63
FIGURA 23. Gráfico de valores previstos versus observados para o planejamento composto central 2^2 para as análises por espectrometria por absorção atômica com chama.	63
FIGURA 24. Voltamograma de onda quadrada obtido para a análise de Zn em uma amostra extraída de lubrificantes por voltametria. $v = 30 \text{ mVs}^{-1}$; $f = 10 \text{ Hz}$; $\Delta E = 25 \text{ mV}$; V_{ex} : 1,00 mL.	65
FIGURA 25. Voltamogramas obtidos para a análise de Zn em uma amostra extraída de lubrificantes por voltametria variando-se o volume de amostra adicionado. Método de varredura: Onda quadrada; $v = 30 \text{ mVs}^{-1}$; $f = 10 \text{ Hz}$; $A = 25 \text{ mV}$.	65
FIGURA 26. Voltamogramas de redissolução obtidos para análise de Zn em uma amostra extraída de óleos lubrificantes por diferentes técnicas de varredura de potencial. $E_d = -1,2\text{V}$; $T_d = 30\text{s}$.	67
FIGURA 27. Voltamogramas de redissolução por onda quadrada obtidos para diferentes tamanhos de gota de mercúrio pendente na determinação de Zn em soluções extraídas de óleos lubrificantes. $E_d = -1,2\text{V}$; $T_d = 30 \text{ s}$; $v = 30 \text{ mVs}^{-1}$; $f = 10 \text{ Hz}$; $A = 25 \text{ mV}$.	67
FIGURA 28. Voltamogramas de redissolução por onda quadrada obtidos para diferentes potencias de deposição na determinação de Zn em soluções extraídas de óleos lubrificantes $A_g = 0,52 \text{ mm}^2$ $T_d = 30 \text{ s}$; $v = 30 \text{ mVs}^{-1}$; $f = 10 \text{ Hz}$; $A = 25 \text{ mV}$.	68
FIGURA 29. Voltamogramas de redissolução por onda quadrada obtidos para diferentes tempos de deposição na determinação de Zn em soluções extraídas de óleos lubrificantes. $E_d = -1,2\text{V}$; $A_g = 0,52 \text{ mm}^2$; $v = 30 \text{ mVs}^{-1}$ $f = 10 \text{ Hz}$; $A = 25 \text{ mV}$.	69

- FIGURA 30.** Voltamogramas de redissolução por onda quadrada obtidos para diferentes potenciais degraus (A) e em diferentes frequências para a determinação de Zn em soluções extraídas de óleos lubrificantes por. $E_d = -1,2V$; $A_g = 0,52 \text{ mm}^2$; $v = 30 \text{ mVs}^{-1}$; $A = 25 \text{ mV}$; $T_d = 30\text{s}$. 70
- FIGURA 31.** Voltamogramas de redissolução por onda quadrada obtidos para diferentes amplitudes para a determinação de Zn em soluções extraídas de óleos lubrificantes. $E_d = -1,2V$; $A_g = 0,52 \text{ mm}^2$; $v = 30 \text{ mVs}^{-1}$; $f = 10 \text{ Hz}$; $T_d = 30\text{s}$. 70
- FIGURA 32.** Curva analítica para a determinação da FLT na determinação de Zn por voltametria de redissolução anódica. 72
- FIGURA 33.** Curva para a determinação do coeficiente de inclinação médio na quantificação por voltametria. 73
- FIGURA 34.** Voltamogramas de redissolução por onda quadrada obtidos para todas as amostras, eletrólito suporte, branco. 74
- FIGURA 35.** Curva analítica para determinação de Zn em óleos lubrificantes por ICPOES seguindo a norma ASTM D4951. 76

Lista de Tabelas

TABELA 1. Classificação dos óleos básicos em relação a origem e propriedades físico-químicas.	19
TABELA 2. Especificações dos óleos lubrificantes básicos parafínicos .	20
TABELA 3. Especificações dos óleos lubrificantes básicos naftênicos.	21
TABELA 4. Especificações dos Óleos Lubrificantes Básicos Rerrefinados.	22
TABELA 5. Metais presentes no óleo lubrificante e a respectiva origem por desgaste.	26
TABELA 6. Parâmetros operacionais usados na determinação de Zn por ICP-OES.	45
TABELA 7. Condições voltamétricas adotadas nos planejamentos multivariados.	52
TABELA 8. Variáveis, níveis e respostas para o planejamento fracionário 2^{4-1} para a extração de Zn em óleos lubrificantes.	54
TABELA 9. Variáveis, níveis e respostas para o planejamento fatorial 2^3 para a extração de Zn em óleos lubrificantes.	56
TABELA 10. Variáveis, níveis e respostas para o planejamento composto central para a extração de Zn em óleos lubrificantes.	58
TABELA 11. Condições voltamétricas adotadas para a quantificação de Zn nas amostras extraídas dos óleos lubrificantes.	71
TABELA 12. Concentrações de Zn determinadas por voltametria de redissolução anódica e por ICPOES (ASTM D4951), com seus respectivos intervalos de confiança ao nível de 95%, e os desvios relativos percentuais para cada análise.	75

Abreviaturas e Siglas

ANOVA – Análise de Variância

ANP- Agência Nacional do Petróleo

ASTM – American Society for Testing and Materials

AVS – Anodic Voltammetry Stripping (Voltametria de Redissolução Anódica)

Cst – Centistokes

FAAS – Flame Atomic Absorption Spectrometry (Espectrometria por Absorção Atômica com Chama)

FLT – Faixa Linear de Trabalho

HAc – Ácido Acético (Ácido Etanóico)

ICPOES – Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado)

Iso-OH – Álcool Isobutílico

MeOH – Álcool Metílico

NaAc – Acetato de Sódio

NBR – Norma Brasileira

NH – Naftênico Hidrogenado

PBS – Parafínico Bright Stock

PCL – Parafínico Cilindro

Petrobras – Petróleo Brasileiro S.A.

PMQL – Programa de Monitoramento da Qualidade dos Lubrificantes

PNL – Parafínico Neutro Leve

PNM – Parafínico Neutro Médio

PNP – Parafínico Neutro Pesado

PSP – Parafínico Spindle

PTL – Parafínico Turbina Leve

PTP – Parafínico Turbina Pesado

REDUC – Refinaria Duque de Caxias

RLAM – Refinaria Landulpho Alves

SAE – Society of Automotive Engineers

Lista de Símbolos

A = Amplitude

A_g = Área da gota do eletrodo pendente de mercúrio

D_m = Desvio Médio

E_d = Potencial de deposição

ΔE = Degrau de potencial

f = Frequência

LD = Limite de Detecção

LQ = Limite de Quantificação

v = Velocidade de varredura

Sd_{Branco} = Desvio Padrão do Branco

Sd_m = Desvio Padrão Médio

V_{ex} = Volume da solução extraída

t_d = Tempo de deposição

Sumário

1. Introdução	16
1.1. Óleos Lubrificantes	16
1.2. Zinco	27
1.3. Procedimentos de Pré-tratamento da Amostra	28
1.3.1. Diluição com Solventes Orgânicos.....	29
1.3.2. Preparação de Emulsões.....	30
1.3.3. Procedimentos de digestão da amostra.....	30
1.3.4. Extração do Analito.....	31
1.3.5. Extração Ultrassônica.....	32
1.4. Voltametria.....	32
1.4.1. Voltametria de Redissolução Anódica.....	33
1.4.2. Determinação voltamétrica de metais em óleos lubrificantes.....	35
2. Objetivos	37
3. Parte Experimental	38
3.1. Equipamentos	38
3.2. Amostras, Reagentes e Soluções	39
3.2.1. Amostras de óleos lubrificantes.....	39
3.2.2. Amostra de aditivo.....	39
3.2.3. Água desionizada.....	39
3.2.4. Solução Padrão Estoque de Íons Zinco.....	39
3.2.5. Eletrólitos Suporte.....	40
3.2.6. Gases.....	40
3.2.7. Outros reagentes.....	40
3.3. Procedimentos	41
3.3.1. Limpeza dos Eletrodos de Trabalho.....	41
3.3.2. Limpeza da Célula Eletroquímica.....	41

3.3.3. Determinação da Posição dos Frascos no Ultrassom.....	41
3.3.4. Extração de zinco	41
3.3.5. Planejamentos fatoriais	42
3.3.6. Voltametria de Redissolução Anódica.....	43
3.3.7. Formação do Filme de Mercúrio.....	43
3.3.8. Quantificação Voltamétrica de Zinco	43
3.3.9. Análises por ICP-OES (ASTM D4951).....	44
4. Resultados e Discussão	46
4.1. Ensaio Preliminares	46
4.1.1. Análise “In Natura”.....	46
4.1.2. Diluição com solventes.....	47
4.2. Extração Ácida do Analito	48
4.2.1 Estudos Preliminares.....	48
4.3. Planejamentos Fatoriais	53
4.3.1. Planejamento Fatorial Fracionário 2^{4-1}	53
4.3.2. Planejamento Fatorial 2^3	55
4.3.3. Tempo de extração.....	57
4.3.4. Planejamento Composto Central.....	58
4.4. Otimização dos Parâmetros Voltamétricos	64
4.5. Quantificação Voltamétrica	72
4.6. Quantificação pela ASTM D4951	75
4.7. Validação do Método	76
5. Conclusões	78
Referências Bibliográficas.....	80

1. Introdução

1.1. Óleos Lubrificantes

A principal função de um óleo lubrificante é a redução do atrito e do desgaste entre superfícies metálicas ou plásticas que se movem uma contra a outra. Como o desgaste e o calor, resultantes do processo de atrito, não podem ser completamente eliminados, então são reduzidos a níveis insignificantes ou aceitáveis pela diminuição do coeficiente de fricção entre as superfícies em contato. Além disso, a lubrificação é usada também para reduzir a oxidação e impedir a formação de ferrugem; para fornecer isolamento em transformadores; para transmitir força mecânica em máquinas hidráulicas; e no selamento contra poeira, sujeira e água [1].

Os óleos lubrificantes são normalmente formulados a partir do óleo básico mineral obtido em uma das frações de destilação do petróleo, entre 300 a 400 °C, sendo caracterizado por possuir compostos de 16 a 20 átomos de carbonos. O petróleo para a produção dos lubrificantes é de base parafínica (alcanos) ou naftênica (cicloalcanos), sendo que o petróleo de base aromática não é adequado para a produção do mesmo [2,3]. Os óleos de origem naftênica possuem como principais características: baixo ponto de fluidez e baixo índice de viscosidade. Essas características permitem a sua utilização na formulação de óleos para lubrificação em condições de baixas temperaturas como, por exemplo, óleos para compressores de refrigeração. Os óleos de origem parafínica normalmente possuem alto índice de viscosidade, alto ponto de fluidez e baixo poder de solvência, quando comparados com óleos naftênicos. Por sua vez, são óleos indicados principalmente para formulação dos lubrificantes para motores a combustão, óleos para sistemas hidráulicos e para engrenagens, ou seja, são óleos para trabalhos em condições severas (altas temperaturas e altas pressões) [1,4,5].

Existem diversos tipos de óleos lubrificantes no mercado brasileiro e a Agência Nacional do Petróleo (ANP), através da Portaria Nº 125 [3], estabelece as seguintes definições para os óleos básicos:

- ✓ **óleo básico**: principal constituinte do óleo lubrificante acabado, podendo ser de origem mineral (derivado do petróleo), ou sintética (síntese química);
- ✓ **óleo acabado**: produto formulado a partir de óleo lubrificante básico, podendo conter aditivos;

✓ **óleo usado ou contaminado**: óleo lubrificante acabado que, em função do seu uso normal ou por motivo de contaminação, tenha se tornado inadequado à sua finalidade original;

✓ **óleo rerrefinado**: que são obtidos do rerrefino dos óleos lubrificantes usados coletados nos postos de serviço ou outros pontos de forma a evitar o seu descarte para o meio ambiente. São utilizados para a formulação de diversos tipos de óleos lubrificantes por um processo industrial para remoção de contaminantes, de produtos de degradação e de aditivos do óleo lubrificante usado ou contaminado, conferindo ao produto final as mesmas características de óleo lubrificante básico.

Além dos óleos básicos descrito pela ANP [3], existem também os óleos compostos, que são formulados por misturas dos citados na portaria N° 125, ou dos mesmos com óleos graxos, com o intuito de acumular características específicas de cada óleo, sendo que adição de graxos tem o objetivo de conferir ao óleo básico uma maior oleosidade e uma maior facilidade de emulsão em presença de vapor de água [1].

As Figuras 1 e 2 mostram esquematicamente o processo de obtenção dos óleos básicos a partir do petróleo [6] e por via sintética [7].

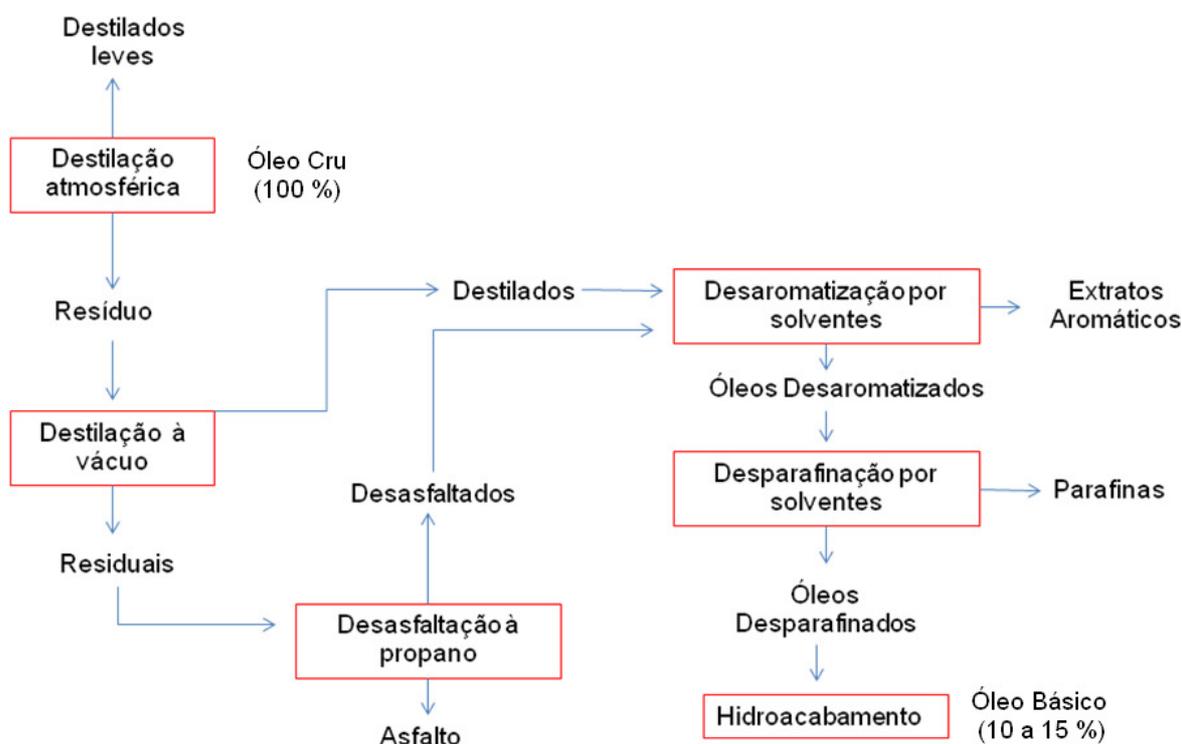


FIGURA 1. Esquema do processo de obtenção de óleos básicos a partir do petróleo.

- Fonte: PETROBRAS. Lubrificantes: Fundamentos e Aplicações. [S.L.]: Gerencial Industrial. 2005. 130 p.

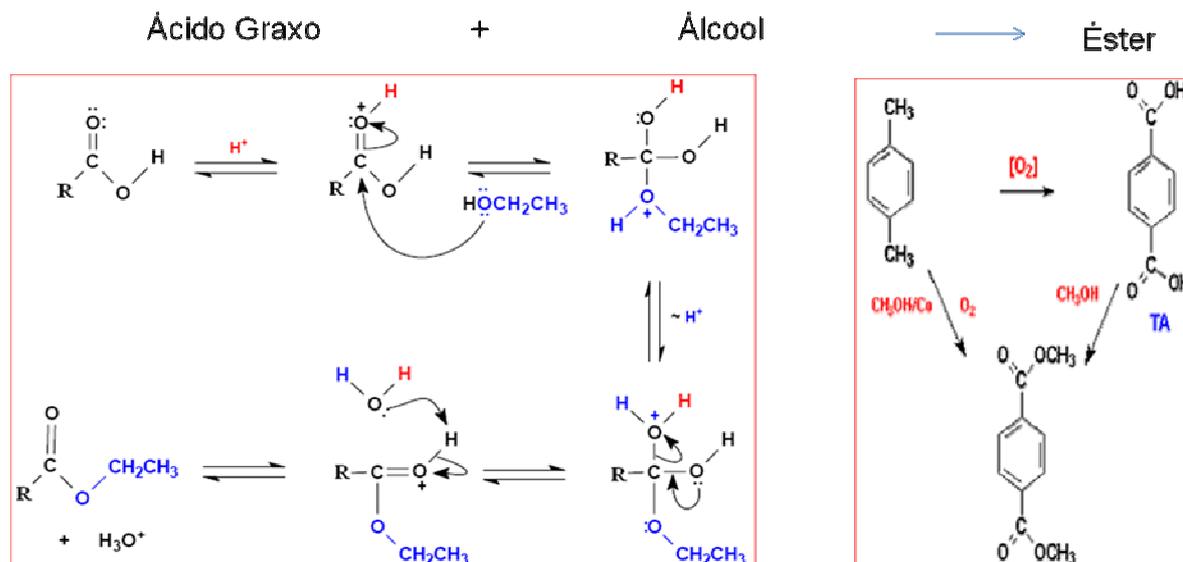


FIGURA 2. Esquema do processo de obtenção de óleos básicos por via sintética.

Fonte: www.dhaymers.com.br.

Apesar de nos últimos anos, algumas refinarias terem sido desativadas, ainda existem 147 unidades com uma capacidade de produção de 54 milhões de metros cúbicos de óleos básicos distribuídas pelos cinco continentes. A demanda mundial de óleos básicos é da ordem de 41 milhões de metros cúbicos por ano e a EXXONMOBIL é a líder em produção sendo responsável por 14 % do mercado global enquanto a Petrobras participa com 2,2 % desse total ocupando a 8ª colocação mundial. Atualmente, o consumo de óleos básicos no Brasil corresponde a 1.085.000 m³/ano (64 % referente a Petrobras), sendo a produção dividida pelas refinarias REDUC no Rio de Janeiro e a RLAM na Bahia [8].

A ANP através da Portaria nº 129 [9] regulamenta a comercialização de óleos básicos no Brasil, sendo que nesta portaria existe uma classificação dos mesmos (Tabela 1). Cada tipo de óleo básico tem uma característica específica, das quais algumas estão descritas a seguir [6]:

- ✓ **Básicos Turbina** (Turbine Neutrals): Destilados parafínicos de baixa ou média viscosidade, normalmente refinados com solventes, hidrogenados e percolados em argila; sua principal característica é a boa demulsibilidade.
- ✓ **Básicos Neutros** (Solvent Neutrals): Destilados parafínicos com viscosidade variada, refinados com solventes e hidrogenados. Como no passado eram tratados por ácido sulfúrico e a seguir neutralizados, continuam a ser chamados de neutros.
- ✓ **Básicos Cilindros** (Cylinder Stocks): Residuais parafínicos, refinados com solvente e por hidrogenação. Apresentam coloração verde ou verde acastanhado, sem brilho.
- ✓ **Básicos Brilhantes** (Bright Stocks): Residuais parafínicos, refinados com solvente e por hidrogenação, normalmente são desasfaltados e apresentam coloração avermelhada.

TABELA 1. Classificação dos óleos básicos em relação a origem e propriedades físico-químicas [9].

ÓLEO	ABREVIACÃO
Parafínico Spindle 09	PSP 09
Parafínico Neutro Leve 30	PNL 30
Parafínico Neutro Médio 55	PNM 55
Parafínico Neutro Médio 80	PNM 80
Parafínico Neutro Pesado 95	PNP 95
Parafínico Bright Stock 30	PBS 30
Parafínico Bright Stock 33	PBS 33
Parafínico Turbina Leve 25	PTL 25
Parafínico Turbina Pesado 85	PTP 85
Parafínico Cilindro 45	PCL 45
Parafínico Cilindro 60	PCL 60
Naftênico Hidrogenado 10	NH 10
Naftênico Hidrogenado 20	NH 20
Naftênico Hidrogenado 140	NH 140

Segundo a portaria N° 129 da ANP [9], a primeira letra corresponde sua natureza do básico “P” parafínico e “N” naftênico e as duas letras seguintes correspondem ao tipo de óleo básico. A parte numérica expressa a viscosidade cinemática do básico em cSt, a 40°C até o nível de viscosidade de 215 cSt. Nos óleos com viscosidade a 40°C maior do que 215 cSt, ou seja, óleos PBS 30, PBS 33, PCL 45 e PCL 60 são utilizados os valores típicos da viscosidade cinemática a 100°C na parte numérica .

A ANP, através da mesma portaria, também descreve as especificações para os óleos básicos parafínicos, naftênicos e rerrefinados (Tabelas 2 a 4) [9].

TABELA 2. Especificações dos óleos lubrificantes básicos parafínicos [9].

Características	PSP 09	PTL 25	PNL 30	PNM 55	PNM 80	PTP 85	PNP 95	PBS 30	PBS 33	PCL 45	PCL 60	Métodos
Aparência	Límpido	-	-	Visual								
Cor ASTM, máx.	1	1,5	1,5	2,5	2,5	2,5	3,5	8	6,5	-	-	ASTM D 1500
Viscosidade, cSt a 40° C	8-11	23 - 27	27 - 33	50 – 62	75 - 83	80 - 87	94 - 102	Anotar	anotar	anotar	anotar	NBR 10441 ASTM D 445
Viscosidade, cSt a 100° C	anotar	28,5-32,7	30,6-34,8	41,0-45,3	57,5-65,8	NBR 10441 ASTM D 445						
Índice de Viscosidade, mín.	90	100	100	95	95	100	95	95	95	75	75	NBR 14358 ASTM D 2270
Ponto de Fulgor, °C, mín.	160	200	200	220	226	240	230	280	280	290	290	NBR 11341 ASTM D 92
Ponto de Fluidez, °C, Max.	-9	-6	-6	-3	-3	-3	-3	-3	-3	6	9	NBR 11349 ASTM D 97
Índice de Acidez Total, mg KOH/g, Max.	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,1	0,15	NBR 14248 ASTM D 974
Cinzas, % massa, Max.	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,05	0,05	NBR 9842 ASTM D 482
Resíduo de Carbono Ramsbottom, % massa, máx.	0,1	0,1	0,1	0,15	0,2	0,15	0,2	0,9	0,7	3	4	NBR 14318 ASTM D 524
Corrosividade ao cobre, 3 h a 100° C, Max.	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	NBR 14359 ASTM D 130
Estabilidade à oxidação para IAT 2,0 mg KOH/g, h, mín. *	-	2500	-	-	-	2000	-	-	-	-	-	ASTM D 943
Emulsão a 54,4°C, ml (min), máx.	-	40 40-0 (15)	-	-	-	40-40-0 (20)	-	-	-	-	-	NBR 14172 ASTM D1401
Perda por Evaporação teste NOACK máx.	-	-	16	-	-	-	-	-	-	-	-	NBR 14157 DIN 51581

* o produto deverá tender ao limite estabelecido com pelo menos uma composição de aditivos disponível no mercado.

TABELA 3. Especificações dos óleos lubrificantes básicos naftênicos [9].

Características	NH 10	NH 20	NH 140	Métodos
Aparência	Límpido	Límpido	Límpido	Visual
Cor ASTM, máx.	1	1	2,5	ASTM D 1500
Viscosidade, cSt a 40 ^o C	9 - 11	17 – 23	130 – 150	NBR 10441 ASTM D 445
Viscosidade, cSt a 100 ^o C	anotar	Anotar	anotar	NBR 10441 ASTM D 445
Índice de Viscosidade.	anotar	Anotar	anotar	NBR 14358 ASTM D 2270
Corrosividade ao cobre, 3 h a 100 ^o C, máx.	1	1	1	NBR 14359 ASTM D 130
Ponto de Fulgor, °C, mín.	144	158	210	NBR 11341 ASTM D 92
Ponto de Fluidez, °C, máx.	-39	-33	-18	NBR 11349 ASTM D 97
Resíduo de Carbono Ramsbottom, % massa, máx.	0,1	0,1	0,15	NBR 14318 ASTM D 524
Índice de Acidez Total, MG KOH/g, máx.	0,05	0,05	0,05	NBR 14248 ASTM D 974
Cinzas, % massa, máx.	0,005	0,005	0,005	NBR 9842 ASTM D 482

TABELA 4. Especificações dos Óleos Lubrificantes Básicos Rerrefinados [9].

Característica	SPINDLE RR	NEUTRO LEVE RR	NEUTRO MÉDIO RR	NEUTRO PESADO RR	Métodos
Aparência	Límpida	Límpida	Límpida	Límpida	Visual
Cor ASTM, máx.	2,0	3,0	4,0	4,5	ASTM D1500
Viscosidade Cinemática, CST a 40°C	8 a 18	26 a 32	50 a 70	-	NBR 10441 ASTM D445
Viscosidade Cinemática, cSt a 100° C	-	-	-	9,6 a 12,9	NBR 10441 ASTM D445
Índice de Viscosidade, min.	-	95	95	95	NBR 14358 ASTM D2270
Ponto de Fulgor, °C, mín.	155	200	215	226	NBR 11341 ASTM D92
Ponto de Fluidez, °C, máx.	-3	-3	-3	-3	NBR 11349 ASTM D97
Índice de Acidez Total, mg KOH/g, máx.	0,05	0,05	0,05	0,05	NBR 14248 ASTM D974
Cinzas, % peso, máx.		0,02	0,02	0,02	NBR 9842 ASTM D482
Resíduo de Carbono Ramsbottom, % m, máx.	0,2	0,3	0,3	0,3	NBR 4318 ASTM D189
Corrosividade ao cobre, 3h a 100° C, máx.	1	1	1	1	NBR 14359 ASTM D130

Algumas características de qualidade para os óleos básicos são citadas nesta portaria, dentre elas [1,4,6,9]:

✓ **Viscosidade** é uma das características de maior importância do óleo lubrificante, baseada na medida da sua resistência ao escoamento a uma determinada temperatura [9]. A importância da viscosidade está em duas situações opostas: de um lado quando se dá a partida em um motor à baixa temperatura, um óleo muito viscoso impedirá a correta lubrificação, por ser mais lenta sua chegada em todas as partes do motor, aumentando o atrito das partes móveis e, conseqüentemente, o seu desgaste. Por outro lado, um motor em alta temperatura, um óleo de baixa viscosidade pode revelar-se pouco viscoso, provocando queda na pressão de óleo e vazamento para a câmara de combustão, entre outras situações [6]. A viscosidade é também de extrema importância na classificação dos óleos lubrificantes de motor adotadas pela SAE (Society of Automotive Engineers) a designação é dada da seguinte forma: os lubrificantes de motor vão de 0 a 25W, onde "W" significa winter -inverno, indicando um óleo tratado para uma alta fluidez em baixas temperaturas; e os números servem de parâmetro referentes a temperatura. Assim um óleo 20W40, comporta-se como um óleo 20 na partida a frio e como um 40 no funcionamento a quente. Aumentar a diferença entre os parâmetros significa maior flexibilidade, o que faz de um óleo 15W50 mais adequado para o uso em condições extremas de temperatura do que um 20W40 [6].

✓ **Índice de Viscosidade** é uma indicação da variação da viscosidade do óleo de acordo com a temperatura, pois com o aquecimento do óleo lubrificante ele se torna mais fluido e oferece menor resistência ao movimento, e ao ser resfriado o mesmo torna-se mais viscoso [6]. A intensidade dessa variação depende da natureza do petróleo de origem (parafínico ou naftênico), sendo maior nos óleos advindos dos naftênicos que dos parafínicos. Então, foi criado um critério numérico para medir ou representar a intensidade dessa variação, no qual foi denominado Índice de Viscosidade (IV) [1,6]. Óleos com índice de viscosidade de 0 a 40 possuem predominantemente base naftênica, entre 40 e 80 é formado de base mista (mistura de naftênicos com parafínicos), entre 80 e 105 de predominância parafínica e acima de 105 para óleos sintéticos ou minerais multiviscosos [4,6].

✓ **Ponto de Fulgor** dá uma indicação da possível presença de compostos voláteis e inflamáveis no óleo. É definido como a menor temperatura, sob determinadas condições de teste, na qual o produto se vaporiza em quantidade suficiente para formar com o ar uma mistura capaz de inflamar-se momentaneamente quando se aplica uma chama sobre a mesma [9]. É utilizado para avaliar as temperaturas de serviço que um óleo lubrificante pode suportar com segurança operacional, além de determinar diluições por combustível ou contaminações com óleos lubrificantes mais leves, no caso de óleos em uso [4,6].

✓ **Ponto de Fluidez** é a menor temperatura na qual o óleo lubrificante flui quando sujeito a resfriamento sob condições determinadas de teste. É principalmente controlado para avaliar

o desempenho nas condições de uso em que o óleo é submetido a baixas temperaturas ou em climas frios [1,6].

✓ **Índice de Acidez Total** é uma medida da quantidade de substâncias ácidas presentes no óleo e indica a eficiência do processo de neutralização dos resíduos ácidos resultantes do tratamento do óleo [9], e também para o controle de substâncias formadas por reação ácida, que podem atacar metais e desenvolver compostos insolúveis (borras) [6].

✓ **Cinzas** a quantidade de cinzas presentes no óleo pode ser resultante da presença de compostos metálicos no óleo ou solúveis em água, bem como de outros materiais, tais como poeira e ferrugem[1].

✓ **Resíduo de Carbono Ramsbottom** indica a tendência do óleo à formação de depósitos de carbono quando submetido a altas temperaturas[1,6].

✓ **Corrosividade ao Cobre** dá uma indicação relativa do grau de corrosividade do óleo, no qual uma lâmina de cobre é imersa no óleo aquecido, por um determinado tempo, e de acordo com a descoloração da lâmina em comparação com uma tabela é determinado o grau de corrosão [6,9].

✓ **Estabilidade à Oxidação** indica a capacidade de resistência à oxidação do óleo quando submetido a longos períodos de estocagem ou sob condições dinâmicas de uso [1,4,6].

✓ **Perda por Evaporação** avalia as perdas dos hidrocarbonetos mais leves do óleo quando submetido a temperaturas elevadas, o que levaria ao maior consumo do óleo e alteração de suas características [1].

Para atribuir-lhes certas propriedades especiais, ou melhorar algumas já existentes, são adicionados produtos químicos aos óleos básicos, os chamados aditivos e agora o óleo é chamado de lubrificante [3]. Os principais aditivos são:

✓ **Detergentes** (Sulfonados, Fosfonatos e/ou Tiofosfonatos, Fenatos, Salicilatos alcoil-substituídos) são compostos utilizados para manter em suspensão e finamente dispersos os produtos de oxidação do óleo, retardando a formação de borra, evitando assim que esta se deposite nos componentes metálicos [1,5].

✓ **Dispersantes** (Copolímeros contendo éster carboxilato com funções polares adicionais, Polímeros de hidrocarbonetos, Alquenil succinimidas, Amidas, poliamidas, Ésteres, poliésteres, Sais de aminas, ácidos orgânicos) que atuam junto com os detergentes dispersando compostos insolúveis para evitar a formação de borras [1].

✓ **Melhoradores de Índice de Viscosidade** (Poliisobutenos, polimetacrilatos, copolímeros de vinil-acetato, poliácrlatos, poliestireno alcoilados) são empregados para diminuir a variação de viscosidade do óleo em função da temperatura, possibilitando a permanência da película lubrificante em uma faixa ampla de temperatura [1].

✓ **Antioxidantes** (Sulfetos, dissulfetos, sulfóxidos, fosfitos, aminas, fenóis, celenatos e ditiofosfato de zinco) são substâncias que aumentam a resistência dos óleos básicos à oxidação, retardando o envelhecimento do óleo, aumentando o período de estocagem e a vida útil do mesmo, além de prevenir a formação de vernizes e borra. A oxidação de um óleo lubrificante ocorre em função da exposição do mesmo a alta temperatura, água contaminante, superfície metálica (catalisam a oxidação) [1,4].

✓ **Inibidores de Corrosão** (Diorgano-ditiofosfato de zinco, dicarbamatos de zinco, dipentano sulfurado, terpenos fosfo-sulfurados), ou também chamados de anticorrosivos são empregados para prevenir a corrosão de superfícies metálicas não ferrosas. Os agentes corrosivos podem ser produtos da própria oxidação do óleo, como também agentes externos contidos no ar atmosférico e no caso de motores de combustão interna, ácidos formados na combustão [1,5].

✓ **Abaixadores do ponto de fluidez** (Polimetacrilatos, poliacrilamidas, copolímeros de vinil caboxilato – dialcoil – fumaratos), que são empregados para abaixar o ponto de fluidez, permitindo que o lubrificante flua em baixas temperaturas, sendo indicados para óleos que operam em ambientes frios [1,5].

✓ **Inibidores de ferrugem** (Ácidos alquenil – succínicos, ácidos alcoil – tioacéticos, Imidazolinias substituídas, fosfatos de aminas) também chamados de antiferrugem, no qual possuem o mesmo papel dos anticorrosivos, porém com atuação de proteção somente em peças de ferro [1,6].

✓ **Antiespumantes** (Silicones, copolímeros orgânicos) promovem a aglutinação das microbolhas formadas no lubrificante, transformando-as em bolhas maiores, as quais se rompem mais facilmente, logo evitando a aceleração do processo de oxidação do óleo lubrificante [1,6].

✓ **Antidesgaste, Agentes de oleosidade, Agentes de extrema pressão, Modificadores de fricção, Agentes de Adesividade, Emulsificantes, Biocidas, Demulsificantes, Corantes.**

Para assegurar as propriedades lubrificantes dos óleos deve ser feito um controle de qualidade para monitorar a quantidade de contaminantes presentes (sujeira, umidade, compostos reativos e produtos insolúveis de oxidação), que podem acelerar o processo de oxidação do óleo lubrificante diminuindo o poder de lubricidade [5].

Entretanto a Resolução ANP 10 [10] não especifica a quantidade de contaminantes, nem dos aditivos presentes nos lubrificantes, pois estas quantidades dependem do nível de desempenho e da aplicação a que o produtor declara para seu produto [3,11].

Todavia, uma mudança gradual das características do lubrificante em serviço é esperada. Mudanças súbitas apontam para a necessidade da troca do óleo e, na maioria

dos casos, são indícios de falha no equipamento, pois a vida útil do lubrificante está diretamente ligada às condições de trabalho e manutenção de cada máquina. Uma vez que, preservadas as características químicas e físicas do óleo e mantido em níveis toleráveis o grau de contaminantes, o lubrificante poderá permanecer em serviço por um período maior e com segurança [6].

Com os resultados das análises do óleo lubrificante em uso, é possível conhecer, controlar e, normalmente, combater a origem da contaminação com intervenções seguras.

O uso de análises físico-químicas pode identificar outros tipos de contaminantes. Por exemplo, o aumento da densidade indica a presença de contaminantes insolúveis, água, contaminação de produtos de maior densidade e/ou produtos oxidados; já a sua diminuição está relacionada a contaminação com produtos de menor densidade e/ou com combustível. Através do ponto de fulgor há possibilidade de saber se a contaminação foi com combustível; com a análise da cor permite a detecção de produtos oxidados do óleo [1]. A Tabela 5 especifica a origem de diferentes íons metálicos em óleos lubrificantes [5].

TABELA 5. Metais presentes no óleo lubrificante e a respectiva origem por desgaste.

Metal	Origem
Ferro	Cilindros, engrenagens, anéis, eixo, virabrequim, rolamentos, bomba de óleo, compressor de ar, eixo de comando de válvulas, guias e sedes, águas, impurezas
Cromo	Anéis, rolamentos, cubos de freio, cilindros e partes de sistemas hidráulicos
Cobre	Buchas, rolamentos, discos de transmissão, aditivos, arruelas de encosto, mancais
Alumínio	Pistões, rolamentos, bombas, rotores, tuchos de bombas

A utilização de óleos rerrefinados na elaboração de óleos lubrificantes pode ocasionar um aumento significativo da concentração de íons metálicos presentes, diminuindo a sua resistência à oxidação e o poder de lubricidade [1].

Alguns metais como Cu, Fe, Ni e V estão presentes em lubrificantes automotivos devido aos processos de refino do petróleo, de craqueamento catalítico (utilizados como catalisadores) ou mesmo advindo do petróleo utilizado para a sua produção [12], e a concentração destes elementos pode atingir concentrações em partes por milhão (ppm).

Nos óleos lubrificantes, podem ainda estar presentes metais na forma de quelatos (dietilfosfatos de Zn, Cd, Fe, Bi e Pb), acetilacetonatos de alguns metais de transição (Ti, Mn, Fe, Co e Ni) ou na forma de O,O- dialquil diaril ou alquil aril ditiofosfato (DDP) de alguns metais (Zn, Ca, Ba, Ni, Sb, Bi, Cd, Fe, Pb). Estes compostos são utilizados como antioxidantes, inibidores de corrosão e de ferrugem, agentes de extrema pressão, detergentes e dispersantes [12,13].

Em janeiro de 2006 a ANP criou o Programa de Monitoramento da Qualidade dos Lubrificantes (PMQL) [10], que tem o objetivo de acompanhar sistematicamente a qualidade dos óleos lubrificantes comercializados no Brasil. Os ensaios realizados neste programa para a avaliação da qualidade são: viscosidade e determinação de Zn, Ca e Mg. Entretanto, as concentrações dos metais da aditivação não estão estipuladas, uma vez que suas concentrações estão diretamente ligadas ao nível de desempenho dos óleos lubrificantes em relação a sua aditivação.

1.2. Zinco

O Zn é um dos metais presentes em maior concentração em óleos lubrificantes, pois o mesmo compõe aditivos importantes nos antioxidantes e inibidores de corrosão, como ditiofosfato de zinco (Figura 3) e ditiocarbamato de zinco, respectivamente [14,15].

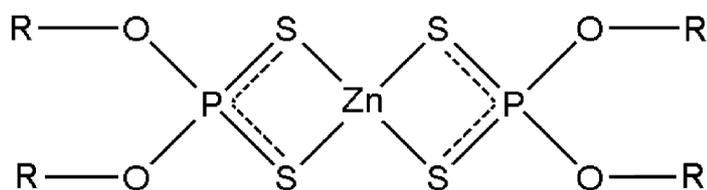


FIGURA 3. Estrutura do ditiofosfato zinco.

Existem descritas algumas normas para a quantificação de Zn em óleos lubrificantes, das quais utilizam as técnicas de espectrometria por absorção atômica com chama (ASTM D4628 [16] e NBR 14066 [17]), por ICPOES (ASTM D4951 [18], NBR 14786 [19] e ASTM D5185 [20]) e por espectroscopia por fluorescência por raios-x (ASTM D6443 [21] e ASTM D4927 [22]).

As normas estabelecidas pela ANP [10] são as ASTM D 4628 [16] e a NBR 14066 [17] que descrevem a determinação de Ba, Ca, Mg e Zn em óleos lubrificantes novos pela técnica espectrométrica de absorção atômica por chama (FAAS), utilizando querosene como solvente e potássio como supressor de ionização, sendo o limite de determinação desse método de 10 ppm.

O método ASTM D 6443 [21] descreve a determinação de Ca, Cl, Cu, Mg, P, S e Zn em óleos lubrificantes novos e em aditivos por espectroscopia por fluorescência por raios-x (energia dispersiva), sendo que a quantificação é feita empregando-se uma curva analítica, tendo o seu coeficiente angular corrigido utilizando métodos matemáticos para a minimização do efeito de matriz. O método apresenta um limite de quantificação de 7 ppm para o íon Zn.

A ASTM D 4927 [22] descreve a determinação de Ba, Ca, P, S e Zn por fluorescência por raios-x em óleos lubrificantes novos e em aditivos pela curva analítica, sendo possível utilizar dois métodos: o método A que consiste na utilização de padrões internos para eliminar interferências provocadas por outros elementos; ou pelo método B que utiliza métodos matemáticos para a correção de interferência de outros elementos. As amostras são diluídas com querosene nos dois métodos para a obtenção das concentrações dos analitos por interpolação na curva analítica.

As normas ASTM D 4951 [18] e NBR 14786 [19] descrevem a determinação de Ba, B, Ca, Cu, Mg, Mo, P, S e Zn em óleos lubrificantes novos e em aditivos por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICPOES). Para obter uma boa precisão é recomendada a diluição dentre 1 a 5 %(m/m) de óleo lubrificante para o solvente, sendo utilizados como solventes xileno, o-xileno, querosene ou quaisquer combinações desses solventes. Também é necessária a utilização de um padrão interno para minimizar efeitos de matriz. O limite de detecção é dependente da sensibilidade instrumento e do fator de diluição.

A ASTM D 5185 [20] descreve a determinação de diversos elementos em aditivos, metais de desgaste e contaminantes em óleos lubrificantes usados por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICPOES), pelo método da curva analítica e com a diluição das amostras quando necessário o ajuste da concentração do analito. Este método de ensaio abrange também a determinação de elementos químicos em óleos rerrefinados e óleos básicos.

1.3. Procedimentos de Pré-tratamento da Amostra

Na literatura estão descritos trabalhos que fazem a análise direta ou com simples diluição [25-36] para a determinação de metais em lubrificantes. No entanto, também são encontrados artigos que descrevem processos de pré-tratamento da amostra, visando a minimização dos custos de análise; melhora da exatidão e da precisão.

O problema de matriz é um agravante em análises química, sendo algumas vezes necessária uma etapa de pré-tratamento da amostra. Uma vez que é necessária a

execução prévia de uma digestão para a liberação do metal, ou a conversão para uma espécie inorgânica no caso de ser um organometálico.

1.3.1. Diluição com Solventes Orgânicos

A diluição utilizando solventes orgânicos no pré-tratamento da amostra, apesar de ser simples, implica em alguns inconvenientes, como [23,24]:

- ✓ a estabilidade das soluções preparadas, pois dependendo do material do recipiente pode ocorrer adsorção do analito, logo alteraria a sua concentração;
- ✓ a volatilidade do solvente, pois com a sua evaporação ocorre um aumento da concentração do analito no meio;
- ✓ a toxicidade dos solventes utilizados, que requer uma preocupação especial para evitar quaisquer riscos para o pessoal do laboratório;
- ✓ problemas na estabilização do plasma em análises no ICPOES.

Alguns artigos descrevem diluições de óleos lubrificantes empregando diversos solventes, o xileno é utilizado na diluição de lubrificantes para a determinação de metais por espectrometria por absorção atômica por chama [25,26] e por atomização eletrotérmica em forno de grafite [27]; a 4-metil-2-pentanona é utilizada como solvente [28] para a determinação de quinze metais por ICPOES. O querosene é bastante utilizado na diluição, como exemplo na determinação de metais por ICPOES [29] e por espectrometria por absorção atômica com chama [30].

Misturas de solventes também são utilizadas na diluição dos lubrificantes, Thibon et al. [31] descrevem a diluição utilizando uma mistura de metanol, acetonitrila, tetraetilamônio e uma solução tampão de ácido acético para a quantificação de metais pela técnica de eletroforese capilar. Já na determinação de metais por absorção atômica com chama estão descritos misturas de solventes como tolueno com ácido acético [32]; ácido benzoacético com metil-isobutilcetona [33]; acetato de butila com álcool isobutílico [34,35] e ácido perclórico com ácido nítrico [36].

1.3.2. Preparação de Emulsões

Emulsão consiste na mistura de líquidos imiscíveis por agitação, sendo que, no caso de óleo lubrificante, o mesmo encontra-se disperso na fase aquosa como micro-gotas estabilizadas por micelas ou vesículas geradas pela adição de um detergente. Geralmente, na preparação de emulsões um surfactante com um caráter hidrofílico (ex. ésteres sulfatados e sulfatos de ácidos graxos) é usado, permitindo uma solubilidade relativamente alta entre as fases imiscíveis [37].

Quando a formação da emulsão for constituída de líquidos com viscosidades diferentes resultará em uma alteração da viscosidade inicial do meio, no caso de um meio orgânico a adição de água tenderá na diminuição do percentual da fase orgânica no sistema.

A técnica de espectrometria de absorção atômica com chama é bastante utilizada na quantificação de metais em óleos lubrificantes com a formação de emulsões, sendo descritas na literatura as mais diversas misturas, dentre elas, emulsão água/óleo [38], óleo/benzeno [39], óleo/tolueno/água [40] e óleo/polietileno glicol/éter nonil fenílico [41].

1.3.3. Procedimentos de digestão da amostra

Dentre todos os procedimentos apresentados, a digestão é o mais rigoroso, consistindo em levar uma matriz às cinzas com aquecimento e depois diluí-la com algum ácido mineral; com a vantagem de utilizar uma grande quantidade de amostra, logo propiciando uma maior quantidade de analito. Tem como pontos negativos o elevado potencial de contaminação da amostra, a possível perda do analito por volatilização e o alto tempo necessário para a realização do procedimento [42]. As digestões podem ser feitas utilizando o forno de microondas [43-45], mufla [42,46-52] e bomba de oxigênio [53].

A radiação microondas é definida na faixa do espectro eletromagnético que compreende comprimentos de onda entre 0,1 a 100 cm, designada como uma radiação eletromagnética não-ionizante, que provoca movimentos das espécies em solução pela migração de íons e/ou rotações de dipolo, causadas pelo elevado número de vezes em que o campo eletromagnético se alterna (em um forno de microondas caseiro, por exemplo, isso ocorre $4,9 \times 10^9$ vezes por segundo). Devido a esse mecanismo de "stress" induzido ocorre o aquecimento; sendo que, o mesmo não é produzido por fonte externa, mas sim, pela interação entre as microondas e as moléculas da amostra. Fica claro que, para que haja aquecimento, é necessário a presença de moléculas polares e íons em solução. A polaridade, portanto, é um aspecto fundamental no aquecimento assistido por radiação microondas [54]. Alguns artigos descrevem a digestão de óleos lubrificantes utilizando a

radiação microondas na determinação de metais por voltametria de redissolução catódica [43], e também por ICPOES [44,45].

A mufla consiste basicamente de uma câmara metálica com revestimento interno feito de material refratário, equipada com resistências capazes de elevar a temperatura interior a valores acima de 1000°C [55]. Trabalhos com a sua utilização estão descritos na literatura, como Tamrakar et al. [55] que propõem a determinação de metais em lubrificantes utilizando uma mufla à 500°C com ácido sulfúrico sendo feita a determinação por polarografia e por voltametria de redissolução; também são descritos trabalhos com titulação complexométrica [46], potenciometria [47], micro-coloumetria [48], gravimetria [49], ICPOES [50], espectrometria por absorção atômica com chama (FAAS) [42,51] e por fluorescência por raios-x [52].

Mizuno et al [53] empregam uma outra maneira de digestão, a bomba de combustão por oxigênio, que consiste em uma câmara suprida de O₂, na qual o óleo é levado à cinzas e quantificado por espectrometria por absorção atômica com chama.

1.3.4. Extração do Analito

A extração do analito do óleo lubrificante é outro modo de pré-tratamento da amostra que combina as vantagens de separar o analito da matriz; transferindo-o para uma fase aquosa e fazendo uma pré-concentração ao mesmo tempo. A extração líquido-líquido tem como principal vantagem a sua simplicidade; na forma mais comum um funil de separação é usado; alternadamente, vários extratores estão disponíveis. Por outro lado, esta técnica tem algumas desvantagens, dentre elas, o fator de enriquecimento ter dependência direta da relação de volume dos dois líquidos, daí a necessidade de volumes de amostra relativamente grandes; os analitos podem ser absorvidos pelas paredes dos recipientes; e a dificuldade da automatização do processo [56].

Na literatura estão descritos vários trabalhos para a extração de metais em lubrificantes. RittershausenI et al [57] descrevem uma extração em óleos lubrificantes usados utilizando HCl e tolueno em um balão de separação. O HCl [58,59] também é usado com sucesso como extrator na determinação de Pb e Zn em lubrificantes sendo as análises feitas por potenciometria de redissolução.

Em análises por espectrometria por absorção atômica com chama são utilizados ácido nítrico [60], misturas de ácidos nítrico e clorídrico [61]; As análises por ICP-OES utilizam tratamentos com ácidos sulfúrico e nítrico [62] e uma mistura de ácido nitroso e H₂O₂ [63]; e por polarografia o ácido sulfúrico é utilizado [64].

1.3.5. Extração Ultrassônica

A utilização do ultrassom para extrações está cada vez mais freqüente, devida a facilidade de operação do instrumento, que pode ser utilizado à temperatura e pressão ambientes, necessitando de uma pequena quantidade de reagentes e de amostra.

A técnica consiste na indução de cavitação acústica em líquidos pela oscilação de cristais piezoelétricos, onde uma onda ultra-sônica passa em um líquido e gera uma pressão que causa um fenômeno que envolve a geração de implosões de numerosas bolhas de gás minúsculas, o qual é chamado de cavitação. Então temperaturas extremas e pressões são geradas no centro das bolhas e, quando uma bolha gerada pela cavitação estoura perto da superfície de uma partícula de amostra, microjatos de solvente propagam para a superfície do soluto a velocidades maiores que 100 m s^{-1} , causando a erosão mecânica da superfície, a ruptura da partícula e a diminuição da mesma e, por conseguinte, a liberação do analito [65-67].

Poucos trabalhos são descritos na literatura utilizando o ultrassom nas análises de lubrificantes, Munoz et al. [68] e Bangroo et al. [69] utilizam uma mistura de HCl/H₂O₂ como solução extratora com o auxílio do banho de ultrassom para amostras de óleos lubrificantes usados, sendo determinados metais por voltametria de redissolução anódica por onda quadrada e por ICPOES, respectivamente.

1.4. Voltametria

Os primeiros estudos de voltametria foram feitos por Heyrovsky e Kuceras em 1922, utilizando um eletrodo gotejante de mercúrio como eletrodo de trabalho, um eletrodo de calomelano saturado como eletrodo de referência, sendo esta técnica chamada de polarografia [70].

O desenvolvimento de técnicas eletroanalíticas deve-se, principalmente, à viabilização da instrumentação eletroquímica alcançada com o avanço tecnológico resultante da evolução da informática. A possibilidade de interfaceamento com equipamentos eletroquímicos para o controle digital da perturbação imposta ao eletrodo de trabalho, assim como da medida do sinal resultante, possibilitou o desenvolvimento das técnicas voltamétricas, em especial das técnicas de pulso que, na década de 50, começaram a substituir as técnicas polarográficas até então utilizadas [71].

A voltametria é uma técnica eletroquímica onde as informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química são obtidas a partir do registro de curvas corrente-potencial, feitas durante a eletrólise dessa espécie em uma cela eletroquímica constituída de pelo menos dois eletrodos, sendo um deles o eletrodo de trabalho e um o eletrodo auxiliar. O potencial é aplicado entre dois eletrodos em forma de varredura, isto é, variando-o a uma

velocidade constante em função do tempo, e tendo como resposta a corrente. As informações qualitativas e quantitativas sobre as espécies químicas são obtidas sob a forma de uma curva de corrente em função do potencial chamado de voltamograma [72].

Entre as principais vantagens da técnica estão: o curto tempo na realização das análises; o baixo custo da instrumentação e dos materiais utilizados, quando comparados às técnicas cromatográficas e espectroscópicas; e a boa sensibilidade que as técnicas eletroanalíticas apresentam em geral [73].

A sensibilidade das técnicas voltamétricas pode ser aumentada com métodos de pré-concentração do analito, chamadas de voltametria de redissolução (Stripping).

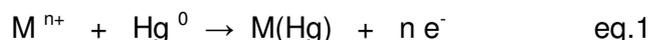
1.4.1. Voltametria de Redissolução Anódica

As técnicas de voltametria de redissolução consistem em acumular as espécies eletroativas na superfície do eletrodo antes da sua determinação quantitativa. Com este método de pré-concentração, o limite de detecção atinge a ordem de 10^{-10} mol L⁻¹. Uma das técnicas de pré-concentração é a voltametria de redissolução anódica (AVS), muito utilizada na determinação de cátions, a qual consiste na eletrodeposição, em potencial constante e controlado, da espécie eletroativa sobre o eletrodo de trabalho [70].

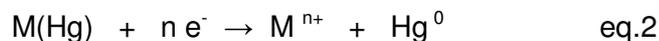
A voltametria de redissolução anódica consiste na relação entre o máximo de corrente (corrente de pico) no potencial de oxidação do metal de interesse em função da concentração do metal na solução. Pela AVS podem ser feitas análises simultâneas em concentrações inferiores a partes por bilhão, assim é mais sensível que os métodos espectrométricos por absorção atômica com chama e equivalente ao ICPOES com visão axial e ativação neutrônica; com a vantagem de requerer um investimento muito mais baixo de aquisição (em torno de US\$5.000, contra US\$200.000 do ICP-OES), de instalação e manutenção, não necessitando uma instalação especial, ventilação ou refrigeração [70].

Um dos métodos da voltametria de redissolução anódica utiliza o eletrodo pendente de gota de mercúrio, onde a concentração do metal é proporcional ao amalgama formado no ato de deposição [72].

Neste tipo de análise voltamétrica primeiramente ocorre uma pré-concentração do analito em um potencial de deposição negativo no eletrodo de trabalho, assim ocorrendo, no caso do eletrodo de mercúrio a formação de um amalgama em sua superfície conforme a reação descrita na equação 1 [70].



Na segunda fase, a da eletrodissolução, o amalgama é dissociado por varredura do potencial (eq. 2). A partir do gráfico corrente em função do potencial, que é o voltamograma, obtém-se a concentração da espécie de interesse [70].



Existem várias técnicas voltamétricas de varredura de potencial, temos, por exemplo, voltametria de redissolução anódica com varreduras: linear, por pulso diferencial, e por onda quadrada.

As técnicas voltamétricas de redissolução com varredura citadas possuem o mesmo princípio das técnicas de AVS, diferindo somente na etapa de redissolução, onde o sinal de excitação aplicado durante a varredura do potencial é diferente para cada técnica [70], conforme a Figura 4.

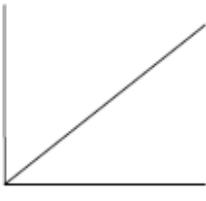
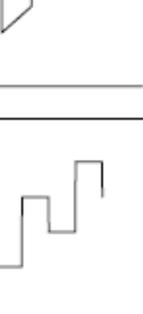
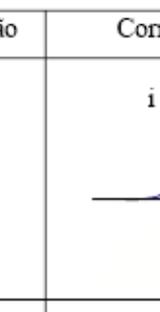
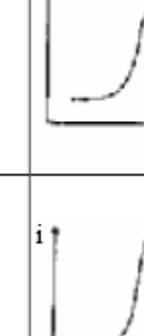
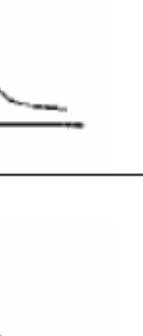
Tipo de voltametria	Sinal de excitação	Corrente resultante
varredura linear		
pulso diferencial		
onda quadrada		

FIGURA 4. Sinais de excitação e corrente resultante para cada tipo de voltametria de redissolução.

Fonte: Wang, J.. Stripping analysis – Principles, instrumentation, and applications, 1stedn,VCH Plubishers, United States of America,1985.

O modo de aquisição repercute na sensibilidade do método principalmente devido à magnitude da corrente capacitiva observada para cada caso e também na seletividade devido ao formato do voltamograma e à largura dos pulsos de resposta medidos.

Além do modo de aquisição, os métodos voltamétricos variam de acordo com as etapas utilizadas antes ou durante a medida do sinal, tais como a pré-concentração do analito (proveniente da capacidade do analito em reagir ou adsorver com o material do eletrodo de trabalho), ou a direção ou inversão da direção da varredura do potencial [74,75].

A escolha da técnica voltamétrica a ser utilizada está relacionada com o tipo e a qualidade de informação quantitativa e qualitativa que se quer obter a respeito do analito ou do processo que envolve a interação entre o analito e o eletrodo de trabalho [76].

1.4.2. Determinação voltamétrica de metais em óleos lubrificantes

Alguns artigos descrevem a determinação de metais em óleos lubrificantes por voltametria. Munoz et al [43] determinam Pb e Cu em lubrificantes usados, sendo para tal utilizada uma alíquota de 1,0 mL da amostra de óleo lubrificante ($0,860 \pm 0,018$ g, $n= 20$) junto com 10,0 mL (de cada um) dos ácidos nítrico e sulfúrico concentrados, com a realização da digestão em forno de microondas radiação focalizada. O volume de 1,00 mL obtido na digestão recebe uma adição final de 15,0 mL de H_2O_2 . A solução obtida após a decomposição da amostra foi diluída para um volume de 50 mL com água desionizada, com posterior determinação de Cu e Pb por potenciometria de redissolução e por voltametria de redissolução anódica utilizando o eletrodo de carbono vítreo com filme de mercúrio e o método de adição de padrão. Os limites de detecção obtidos foram de 92 e 115 $ng\ g^{-1}$ de Cu e Pb, respectivamente e um percentual de recuperação de 94 a 109%.

Krotky et al. [77] e Ishii et al. [36] utilizaram procedimentos semelhantes na determinação de metais em lubrificantes no qual óleos minerais usados de aeronaves são tratados com HNO_3 e $HClO_4$ e evaporada até a secura, depois do tratamento a amostra é analisada por métodos polarográficos. Kuznetsov et al. [78] determinaram Zn por polarografia em aditivos para óleos comerciais utilizando $LiClO_4$ como eletrólito suporte e como solventes o iso-BuOH e MeOH. Garcia-Anton et al. [40] utilizam a polarografia por pulso diferencial na determinação de Zn em óleos lubrificantes usados, baseado na formação de uma emulsão de óleo-PhMe-água.

Tamrakar et al [55] propõem a determinação de Cr, Pb, Cd, Zn, Co, Fe e Cu em lubrificantes de máquinas utilizando as técnicas de polarografia de corrente direta, de pulso diferencial e a voltametria de redissolução de pulso diferencial, no qual 10 g de óleo lubrificante é mineralizada junto com 1,0 mL de ácido sulfúrico em uma mufla a uma

temperatura de 500 °C. Em seguida é resfriado e dissolvido em 20,0 mL de água régia, depois novamente aquecido por 30 minutos. O resíduo obtido é lavado com 5,0 mL de ácido sulfúrico e diluído para 100 mL de água destilada e posteriormente analisado. A polarografia é utilizada em outras referências [79, 80,81].

Lo Coco et al [58,59] determinaram Pb e Zn em diferentes produtos do petróleo por potenciometria após uma extração com HCl concentrado quente sob vácuo. As determinações foram feitas utilizando-se o eletrodo de carbono vítreo como eletrodo de trabalho.

Munoz et al [68] descrevem a determinação de Cu e Pb em óleos lubrificantes usados utilizando 2,0 mL de uma mistura de HCl e H₂O₂ 30% (1:1), no qual 20 µL (17 mg) são tratados por trinta minutos no ultrassom em frascos de polipropileno. Posteriormente, os frascos com a amostra foram abertos e colocados em água fervente por 15 minutos para a eliminação do H₂O₂ restante. A quantificação foi feita empregando-se a técnica de voltametria de redissolução anódica por onda quadrada utilizando como eletrodo de trabalho com “Cdtrodo” de ouro (eletrodo feito a partir de um disco compacto de ouro). A determinação foi feita pelo método de adição de padrão, sendo obtidos um limite de detecção 67 e 23 ng g⁻¹ para Pb e Cu, respectivamente.

Um procedimento [69] semelhante descreve o uso de HCl e H₂O₂ na análises de metais de desgaste auxiliados por um banho ultra-sônico, seguido por uma diluição com xileno, aquecimento e separação de fases, sendo a fase aquosa obtida tratada com HClO₄, e a quantificação realizada por ICP-OES.

2. Objetivos

Na literatura estão descritas diversos tipos de extrações de Zn em óleos lubrificantes, utilizando as mais variadas técnicas. No entanto, os procedimentos mais simples têm aplicação praticamente restrita a óleos lubrificantes usados, tornando a análise de aditivos, ou óleos lubrificantes novos, um pouco mais dificultada devido aos procedimentos mais complexos e necessidade de aparatos especiais.

A quantificação de Zn faz-se necessária devido o mesmo estar presente na composição de diversos aditivos (antioxidantes e inibidores de corrosão) empregados em óleos lubrificantes.

Desta forma o objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de um método analítico simples para a extração de Zn em aditivos e óleos lubrificantes novos ou usados (minerais e sintéticos), utilizando planejamentos fatoriais experimentais e uma solução extratora composta por HCl e H₂O₂ assistida por um banho de ultrassom com aquecimento.

A quantificação de Zn nas soluções extraídas foi realizada pela voltametria de redissolução anódica, com um eletrodo de gota pendente de mercúrio e a técnica voltamétrica de onda quadrada, após a otimização dos parâmetros voltamétricos, de forma a proporcionar uma alta sensibilidade e reprodutibilidade com um menor tempo de análise possível.

A validação do método proposto foi feita por ensaios de adição-recuperação e pela comparação dos resultados obtidos nas análises das amostras com a norma ASTM D4951.

3. Parte Experimental

3.1. Equipamentos

As medidas voltamétricas foram realizadas com um potenciostato Eco Chemie modelo μ Autolab acoplado a um módulo Metrohm modelo 663 VA. Foram utilizados um eletrodo de gota pendente de mercúrio (Metrohm multi-mode electrode model 6.1246.020) como eletrodo de trabalho, um eletrodo de referência de Ag/AgCl de dupla junção, utilizando KCl saturado na câmara interna e KNO_3 saturado na câmara externa e um de fio de platina como eletrodo auxiliar. Os voltamogramas foram registrados e analisados com o auxílio do software GPES versão 4.9.006 e de um microcomputador. Outros tipos de eletrodos de trabalho foram utilizados, dentre eles:

- ✓ Eletrodo artesanal de carbono vítreo de 2,0 mm de diâmetro feito no próprio laboratório selado em vidro.
- ✓ Ultramicroeletrodo artesanal de platina de 50 μm fabricado no próprio laboratório.
- ✓ Ultramicroeletrodo artesanal de fibra de carbono fabricado no próprio laboratório.

Foi utilizado um banho de ultrassom (Unique) modelo USC-1800, juntamente com frascos de polipropileno esterilizados por raios gama (Euroti Ps Scientific) de volume máximo de 15 mL com tampa rosqueável para extração. Quando necessário foi utilizado um banho ultratermostático (Nova Técnica) modelo 281 para o aquecimento do banho.

Uma centrífuga Excelsa Baby modelo 208 N (Fanem) foi utilizada no início do trabalho para a diminuição do tempo da separação das fases orgânicas das aquosas depois do processo de extração.

As análises por espectrometria de absorção atômica com chama das soluções aquosas obtidas das extrações foram realizadas em um espectrofotômetro de absorção atômica Hitachi Z 8200 com lâmpada de deutério, sendo utilizado para as medições um comprimento de onda de 213,9 nm e uma chama ar-acetileno com uma vazão 1,3 L min^{-1} .

As análises por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado das amostras com a diluição em querosene, seguindo a norma ASTM D4951[13] foram feitas em um espectrofotômetro de emissão (ICP-OES) Optima 5300 DV – Perkin Elmer, sendo utilizado para as medições um comprimento de onda de 213,856 nm, com um fluxo de inserção da amostra de 1,5 mL min^{-1} .

Os dados de todos os planejamentos fatoriais foram tratados em um microcomputador utilizando o software Statistica 6.0.

3.2. Amostras, Reagentes e Soluções

3.2.1. Amostras de óleos lubrificantes

As amostras de óleos lubrificantes automotivos foram adquiridas em revendedores do Estado de Minas Gerais. Foram analisadas um total de 8 amostras, sendo 6 amostras de óleos lubrificantes novos (4 minerais(Amostras A, B, F e H) e 2 sintéticos(Amostras C e D)), 1 de óleo lubrificante usado(Amostra E) e 1 amostra de óleo básico rerrefinado(Amostra I).

3.2.2. Amostra de aditivo

Foi utilizado um aditivo (Amostra G, $48,9 \pm 4,9$ g kg⁻¹ de Zn) adequado para óleos de máquinas hidráulicas industriais e veículos automotores, de viscosidade 70,0 cSt à 40°C; densidade 1,037 g cm⁻³ à 15,6°C; tendo ainda na sua constituição cálcio e enxofre, dentre outros.

Esse aditivo foi utilizado tanto como amostra de referência para a determinação de Zn, quanto como padrão adicionado nas amostras de óleos lubrificantes para os testes de recuperação.

3.2.3. Água desionizada

A água desionizada utilizada, tanto para limpeza de materiais quanto para preparo de soluções, foi obtida através da passagem de água destilada pelo desionizador Simplicity 185 da Millipore. A água obtida apresentou uma condutividade elétrica de 0,054 $\mu\text{S cm}^{-1}$ a 25°C, indicando que se trata de uma água de grau 1, utilizada na determinação de substâncias presentes em quantidades correspondentes a ultra-traços [82].

3.2.4. Solução Padrão Estoque de Íons Zinco

A solução de referência estoque, com teor de 1000 mg L⁻¹ de íons Zn, foi preparada após diluição com água desionizada de uma solução comercial concentrada de cloreto de zinco (Merck) em HCl 0,06 %(m/m).

A partir desta solução foram preparadas outras por diluição, em concentrações adequadas para as adições do padrão nas análises; sempre ajustando a acidez do meio para 0,06 %(m/m) em HCl como na solução inicial, para isso utilizou-se ácido clorídrico supra-puro 30% (Merck).

3.2.5. Eletrólitos Suporte

Foi utilizado como eletrólito suporte nas análises voltamétricas em solução aquosa uma solução tampão de acetato de sódio/ácido acético $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, em cujo preparo foi utilizada uma massa de 13,6080 g de acetato de sódio (Quimex), e 6,00 mL de ácido acético glacial (Carlo Erba) que foram diluídos em um balão de 1000 mL.

Em meio não aquoso foram utilizados como eletrólitos suporte ácido nítrico 65 % v/v (Carlo Erba), ácido clorídrico 37% v/v (Merck) e tetrafluoroborato de tetrabutilamônio $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NBF}_4]$ (Aldrich).

3.2.6. Gases

Foi utilizado o gás nitrogênio (aga) de 99,9 % de pureza para a desaeração das amostras anteriormente às análises voltamétricas, para assim evitar a presença de O_2 , que é um dos principais interferentes.

Para as análises por ICP-OES foram utilizados gás argônio (Aga) ultra-puro (99,999% de pureza) e ar comprimido como "Shear".

3.2.7. Outros reagentes

Foram utilizados diversos reagentes, sendo todos de qualidade PA, dentre eles:

- ✓ Ácido clorídrico 37% v/v (Merck), ácido nítrico 65 % v/v (Carlo Erba), ácido sulfúrico 98 % v/v (Quimex) e peróxido de hidrogênio 29% v/v (Synth) foram utilizados para os procedimentos de extração.
- ✓ Acetona, álcool isopropílico, N.N-dimetilformamida, hidróxido de amônio, acetonitrila (Synth), dimetilsulfóxido (Sigma), acetato de amônio, clorofórmio, tetrahidrofurano (Quimex), benzeno (Vetec), formaldeído (QM) e tolueno (Dinâmica) foram utilizados como solventes para diluição dos óleos lubrificantes.
- ✓ Ácido clorídrico supra-puro 30% (Merck) para manutenção da acidez dos padrões de Zn na construção da curva analítica.
- ✓ Nafion 117 (Fluka) para a formação de um filme polimérico para a proteção do eletrodo contra contaminações de compostos orgânicos.
- ✓ Nitrato de mercúrio (I) dihidratado (Merck) para a formação do filme de mercúrio.
- ✓ Padrões organometálicos de Zn (5000 ppm, Conostan) e Ag (5000 ppm, Conostan), para a preparação da curva analítica e do padrão interno, respectivamente.
- ✓ Querosene puro (Acros Organics), de densidade $0,790 \text{ g cm}^{-3}$ que foi utilizado com solvente na diluição das amostras, padrões e branco.
- ✓ Óleo mineral puro (Rioquímica), necessário para a preparação do branco e para a quantificação de Zn no aditivo.

3.3. Procedimentos

3.3.1. Limpeza dos Eletrodos de Trabalho

Antes de cada análise, foi feita uma limpeza nos eletrodos sólidos. Eles foram polidos manualmente com um pedaço de feltro embebido com alumina nº 2, posteriormente, os eletrodos foram mantidos em banho de ultra som por 10 minutos em água desionizada para remover quaisquer resíduos de alumina aderidos à superfície do eletrodo e em seguida lavados com álcool etílico e água desionizada novamente.

A limpeza do eletrodo de gota pendente de mercúrio, assim como o de referência e auxiliar, foi feita com água desionizada ao fim de cada análise e secado com papel toalha, para que assim, pudesse proceder com a próxima análise.

3.3.2. Limpeza da Célula Eletroquímica

A limpeza das células foi feita antes de todas as análises com detergente e água, em seguida lavada com água destilada e por fim água desionizada. Ao fim de todas as análises do dia, as células foram mantidas em uma solução sulfonítrica (ácido sulfúrico/ácido nítrico 1:1) para a remoção de eventuais contaminantes.

3.3.3. Determinação da Posição dos Frascos no Ultrassom

A irradiação de energia ultrassônica ao longo do banho ocorre de maneira não homogênea, assim foi verificado que as regiões sobre os cristais piezoelétricos do banho (promotoras do ultra-som) são as de maior irradiação de energia ultrassônica [84]. Dessa forma, inicialmente foi feita a seleção da região de máxima irradiação do ultrassom, com uma folha de alumínio colocada no fundo do banho ultrassônico, sendo que em poucos minutos percebe-se em quais regiões na folha foram furadas, assim indicando as regiões de máxima intensidade de vibração para uma maior eficiência de extração [85].

3.3.4. Extração de zinco

As soluções aquosas de íons Zn, analisadas voltametricamente, foram obtidas a partir da sua extração dos óleos lubrificantes. O processo de extração consistiu na adição de um determinado volume da amostra em um frasco de polipropileno rosqueado, seguido da adição de HCl e H₂O₂. Esta mistura foi introduzida em um banho de ultrassom com aquecimento, durante um tempo pré-estabelecido. A fase aquosa foi retirada com o auxílio de uma micropipeta e transferida quantitativamente para um balão volumétrico de 25,00 mL e o volume completado com água desionizada. Na otimização desse processo foram

avaliados os volumes de HCl e H₂O₂, a temperatura, o tempo de extração e volume de amostra.

3.3.5. Planejamentos fatoriais

Foram feitos planejamentos fatoriais para a otimização do processo de extração dos íons Zn dos óleos lubrificantes. Para tal, foram definidos os fatores: volume de HCl, volume de H₂O₂, temperatura de extração e tempo de extração, além dos níveis estudados, sempre utilizando a amostra A. As respostas utilizadas para os planejamentos foram a corrente de pico provida da análise voltamétrica e as concentrações obtidas pela espectrometria por absorção atômica com chama.

Para fazer um planejamento experimental é necessário inicialmente definir as variáveis (fatores) que o experimentador pode controlar, podendo ser qualitativas ou quantitativas. Logo são escolhidas quais as respostas a serem utilizadas para o planejamento, que são as variáveis de saída do sistema. Depois da definição dos fatores e respostas, deve-se definir o objetivo que se pretende alcançar no método, para que assim possa escolher o planejamento mais apropriado [86].

Foram utilizados planejamentos fatoriais completos, que são técnicas bastante utilizadas quando se analisam duas ou mais variáveis, também são extremamente úteis para medir os efeitos de uma ou mais variáveis de resposta, sendo a única maneira de prever a interação entre fatores [87].

Do mesmo modo foram utilizados planejamentos fatoriais fracionários, que tem como uso principal a seleção de variáveis (fatores) que possuem maiores efeitos. É utilizado na etapa inicial de um planejamento com muitas variáveis independentes, assim as variáveis de maior importância são detectadas, selecionadas e usadas em um novo experimento [87].

E por fim foi realizado um planejamento estrela que é um exemplo de planejamento por composto central apresentado na Figura 5, que tem a finalidade de construir uma superfície de resposta para a determinação de um ponto ótimo de um experimento, donde cada ponto significa um nível escolhido para três variáveis [86,87].

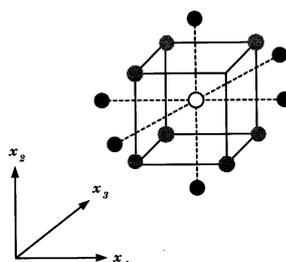


FIGURA 5. Planejamento composto central para três fatores.

Fonte: Neto, B.B.; Scarminio, I.S.; Bruns, R.E.. Como fazer experimentos. 2ª Ed. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2002.399 p.

3.3.6. Voltametria de Redissolução Anódica

Para as análises voltamétricas foram transferidos 20,0 mL de tampão acetato de sódio/ácido acético para a cela voltamétrica e adicionada uma alíquota de 1,00 mL da amostra extraída.

A etapa de pré-concentração do analito na voltametria de redissolução foi feita sob agitação, pois assim ocorre o aumento da velocidade de transporte por difusão propiciando a melhora da sensibilidade da técnica [75], aplicando-se um potencial de deposição durante um determinado tempo. Após esta etapa, foi aplicada uma varredura anódica de potencial utilizando diferentes técnicas voltamétricas como corrente direta, pulso diferencial ou onda quadrada, e assim gerados os voltamogramas.

Diferentes parâmetros voltamétricos foram otimizados como tempo de deposição, velocidade de varredura, frequência, amplitude, tempo de equilíbrio, área do eletrodo, tempo de purga de nitrogênio (para desaeração) e método de varredura de potencial.

3.3.7. Formação do Filme de Mercúrio

A formação do filme de mercúrio na superfície do eletrodo de carbono vítreo foi realizada por eletrodeposição em potencial de -1,4 V, utilizando uma solução de 0,01 mol L⁻¹ de Hg₂(NO₃)₂ em um eletrólito suporte de KNO₃ 1,0 mol L⁻¹, sendo o tempo de deposição de 600 s [83].

3.3.8. Quantificação Voltamétrica de Zinco

A quantificação das soluções ácidas obtidas na extração de Zn das amostras foi feita pelo método da curva analítica, sendo que a curva foi feita utilizando solução referência aquosa de Zn de concentração 2,0 mg L⁻¹ obtido a partir da solução estoque de 1000 mg L⁻¹. Uma vez que a concentração do analito é proporcional a corrente de pico [70], foram obtidos voltamogramas a cada incremento de volume do padrão, e suas respectivas correntes de pico (média de três replicatas) foram plotadas em função da concentração do padrão adicionado.

Em seguida foi determinada a faixa linear de trabalho (FLT) e nela quantificadas as amostras por interpolação. As análises foram feitas em sete replicatas para cada extração, obtendo voltamogramas para cada análise (em triplicata) e, conseqüentemente, as medidas das respectivas correntes de pico.

Finalmente, foram determinadas as concentrações de Zn para cada uma das sete extrações de cada amostra e os resultados expressos com seus respectivos intervalos

de confiança (95%). Os limites de detecção e quantificação foram determinados pelas equações 3 e 4 respectivamente [88]:

$$LD = Branco + 3 \times Sd_{Branco} \quad Eq.3$$

$$LQ = Branco + 10 \times Sd_{Branco} \quad Eq.4$$

onde, LD = limite de detecção, LQ = Limite de quantificação, Branco = Sinal do branco e Sd_{Branco} = desvio padrão do branco.

3.3.9. Análises por ICP-OES (ASTM D4951)

A ASTM D4951 descreve a determinação de Ba, Ca, Cu, Mg, P, S e Zn em lubrificantes automotivos por ICP-OES. A norma determina que a diluição amostra/solvente deve estar entre 1 a 5 % (m/m). Desta forma, foi utilizada uma massa de aproximadamente 250,0 mg de amostra em uma massa em torno de 10,0 g de solvente. No caso da determinação no aditivo, este foi diluído em um óleo básico e, a partir daí, foi recolhida uma alíquota na solução. O branco foi preparado pela simples diluição do óleo básico (250 mg) no diluente.

Foi utilizado como solvente querosene adicionado de um padrão interno de Ag (5000 ppm) (328,05 nm), sendo obtida uma concentração final de 15 mg kg^{-1} , com o intuito de minimizar erros sistemáticos e randômicos [89]. A solução diluente foi empregada na diluição das amostras e do branco.

A curva analítica foi feita utilizando um padrão organometálico de Zn, cuja concentração era de 5000 mg L^{-1} . Na determinação de Zn foi utilizado um comprimento de onda de 213,856 nm. As amostras foram todas analisadas em triplicata. As condições instrumentais do ICP-OES estão descritas na Tabela 6.

A quantificação foi feita de maneira análoga à voltamétrica, utilizando-se a razão de intensidades de emissão entre o Zn e a prata como sinal analítico, em função da concentração de Zn.

TABELA 6. Parâmetros operacionais usados na determinação de Zn por ICP-OES.

Sistema	PerkinElmer Optima 5300 DV
Gerador RF	40 MHz
Potência transmitida RF	1400 W
Fluxo do plasma (Ar)	15 L min ⁻¹
Fluxo de gás auxiliar (Ar)	1,4 L min ⁻¹
Fluxo do nebulizador (N ₂)	0,45 L min ⁻¹
Replicatas	3
Taxa de bombeamento peristáltico	1,5 mL min ⁻¹
Configuração para análise	Axial
Comprimento de onda (Zn)	213,856 nm

4. Resultados e Discussão

4.1. Ensaio Preliminares

4.1.1. Análise “In Natura”

Inicialmente foram feitas análises voltamétricas “*in natura*” dos óleos lubrificantes novos e usados utilizando os eletrodos de carbono vítreo e gota pendente de mercúrio, microeletrodos de platina e ultramicroeletrodos de platina e fibra de carbono, aplicando diferentes métodos de varredura (linear, pulso diferencial e onda quadrada) em diferentes potenciais e tempos de deposição. As análises foram realizadas diretamente na superfície do material eletrodico e também na superfície recoberta com um filme de mercúrio.

A elevada viscosidade do meio, aliada à baixa concentração iônica e a presença de espécies adsorptivas, não possibilitaram a obtenção de ondas voltamétricas bem definidas, mesmo com o uso dos ultramicroeletrodos de fibra de carbono e platina, adequados para análises em soluções de baixa condutividade.

Em uma tentativa de se evitar as interferências provocadas por espécies adsorptivas, o eletrodo de carbono vítreo com filme de mercúrio foi recoberto com uma película de nafion (Figura 6), que é um polímero normalmente utilizado em análises voltamétricas e que possibilita trocas iônicas na interface polímero-solução como uma pré-concentração não-faradaica dos contra-íons eletroativos, aumentando assim a sensibilidade e a seletividade [90]. Mesmo assim, não houve a formação de ondas voltamétricas devido, a uma possível solubilidade do nafion na matriz ou pela baixa condutividade e elevada viscosidade do meio [91].

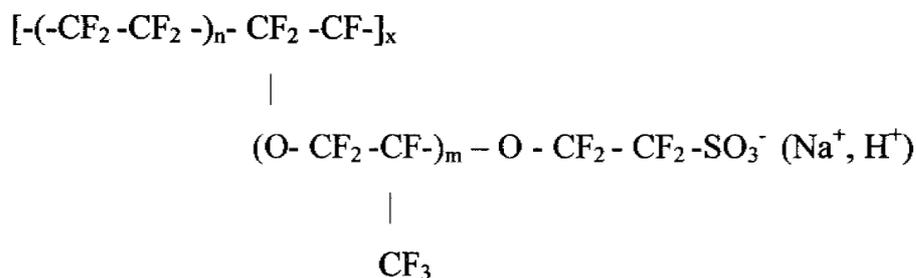


FIGURA 6. Estrutura do ionômero perfluorado Nafion.

4.1.2. Diluição com solventes

Uma vez que a análise “*in natura*” não se mostrou adequada, avaliou-se a utilização de soluções diluídas de óleos lubrificantes novos e usados em diferentes solventes, de modo a se diminuir a influência da viscosidade na análise voltamétrica. Para tal foram utilizados solventes como isopropanol, hexano, tolueno, benzeno, acetonitrila, tetrahidrofurano, dimetilformamida e dimetilssulfóxido, além de uma mistura isopropanol-tolueno.

Estas misturas de óleo lubrificante e solventes foram analisadas de forma direta e na presença de diferentes eletrólitos suporte, como ácido nítrico e tetrafluorborato de tetrabutilamônio, de modo a aumentar a concentração iônica e a condutividade do meio.

Todas estas misturas foram analisadas voltametricamente com diferentes eletrodos de trabalho, com ou sem filmes de mercúrio e nafion (Figura 7), e diferentes técnicas, mas não foram obtidas respostas voltamétricas satisfatórias.

Estes resultados mostraram que a diminuição da viscosidade e o aumento da condutividade do meio não foram suficientes para a obtenção de ondas voltamétricas bem definidas. O fator limitante, provavelmente, é a presença de espécies adsorptivas na amostra, que formam uma “barreira” na superfície do eletrodo de trabalho, impedindo os processos de deposição ou redissolução dos íons.

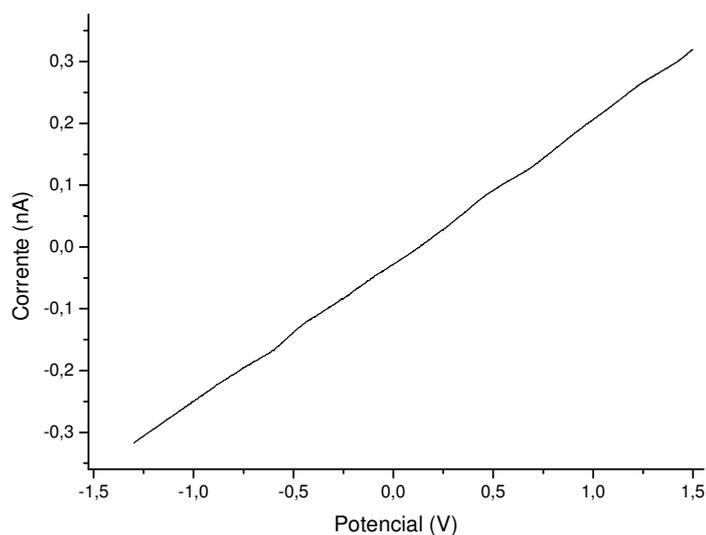


FIGURA 7: Voltamograma de redissolução por varredura linear obtido na análise “*in natura*” de lubrificantes utilizando nafion no eletrodo de carbono vítreo com filme de mercúrio. $E_d = -1,3$ V, $t_d = 600$ s.

O uso do nafion na superfície do eletrodo, de modo a impedir a adsorção destas espécies, não foi satisfatória também, uma vez que ele é solúvel em meio alcoólico e, provavelmente nos solventes utilizados.

Sendo assim, optou-se por realizar a extração dos íons dos óleos lubrificantes de modo a se evitar as interferências da matriz nas análises voltamétricas, uma vez que a análise “*in natura*” não se mostrou adequada.

4.2. Extração Ácida do Analito

4.2.1 Estudos Preliminares

Para a extração ácida optou-se por um processo para eliminação da matriz orgânica e permitir a análise voltamétrica sem a interferência de espécies adsorptivas. A acidez resultante do processo pode proporcionar uma concentração iônica adequada para a solução resultante, não sendo necessária a adição de um eletrólito suporte suplementar, agilizando o processo analítico e evitando contaminações.

Para isso, optou-se por um processo de digestão simples, com equipamentos disponíveis em qualquer laboratório e que pode ser facilmente implementado em análise de rotina, sem um impacto significativo no custo das análises.

Primeiramente foi utilizada uma extração com 10,0 mL de HNO₃ (35%), 2,00 mL de H₂O₂ (30%v/v) e 3,00 mL de amostra [43], tratada à uma temperatura de 70 °C durante 30 minutos em banho de aquecimento. A fase aquosa foi separada, em funil de separação, e analisada por voltametria de redissolução, utilizando o eletrodo de gota pendente de mercúrio.

Novamente não foi verificada a formação de ondas características de análises voltamétricas, provavelmente devido à formação de compostos nitrogenados que são eletroativos, evidenciada pela coloração amarela da solução [91].

Quando o mesmo procedimento foi feito com HCl ao invés de HNO₃, a análise direta desta solução apresentou a formação de ondas voltamétricas (Figura 8, curva a), porém muito afetadas pela acidez do meio, uma vez que o íons H⁺_(aq) são reduzidos no eletrodo de trabalho (H_{2(g)}) em potenciais a partir de -1,1 V, próximo ao potencial de redução do íon Zn. O excesso de acidez provoca a formação de bolhas na superfície do eletrodo, dificultando a deposição das demais espécies, prejudicando substancialmente a repetitividade das medidas.

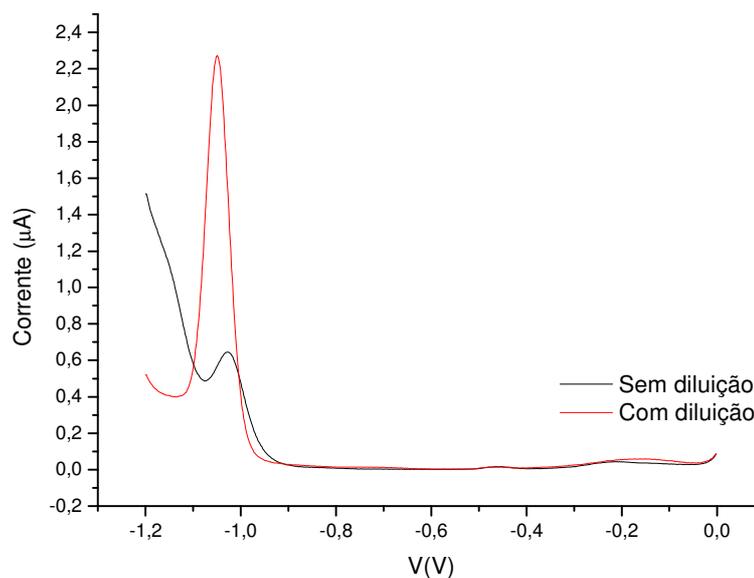


FIGURA 8. Voltamogramas de redissolução por onda quadrada obtidos para análise de extrato ácido em lubrificantes utilizando HCl com e sem diluição utilizando o eletrodo de gota pendente de mercúrio como eletrodo de trabalho. $E_d = -1,2$ V, $t_d = 10$ s.

Diluindo-se cerca de 20 vezes a solução, com a adição de água desionizada, de modo a diminuir a influência da acidez nas medidas voltamétricas (Figura 8, curva b), observa-se uma onda voltamétrica de redissolução do Zn bem definida e de maior intensidade que a da solução mais concentrada, mostrando que a diluição do extrato propiciou uma maior corrente de pico referente ao Zn, pois com a diluição da solução ácida, houve um decréscimo do pico do H^+ que estava sobrepondo ao do Zn [70], influenciando na diminuição do mesmo.

Foram feitas três extrações utilizando 10,0 mL de HCl, 2,00 mL de H_2O_2 e 3,00 mL de amostra, tratada a uma temperatura de 70°C durante 30 minutos em banho de aquecimento, sendo que a fase aquosa foi separada. Uma alíquota de 1,00 mL de cada extrato foi diluída cerca de 20 vezes e analisado voltametricamente, avaliando-se a reprodutibilidade das extrações (Figura 9).

Pela Figura 9 pode ser observada a falta de reprodutibilidade da extração, ou do meio utilizado nas análises voltamétricas, indicando que as oscilações das correntes de pico foram provocadas pela forte influência da acidez do meio, uma vez que a onda de redissolução do íon Zn está localizada na região de descarga do eletrólito.

Desta forma, a análise direta das soluções obtidas pelo processo de extração, ou sua simples diluição em água desionizada, se torna bastante dificultada, sendo necessária a utilização de um meio menos ácido, de preferência tamponado, para evitar a influência do excesso de acidez nos processos de deposição e redissolução.

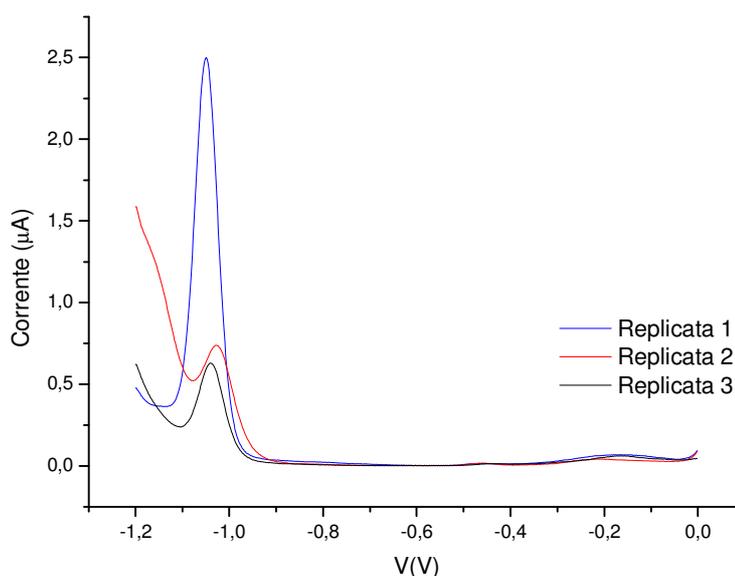


FIGURA 9. Voltamogramas de redissolução por onda quadrada obtidos para avaliação da reprodutibilidade das extrações e das análises voltamétricas com a diluição do extrato ácido. $E_d = -1,2$ V, $t_d = 10$ s.

Diferentes eletrólitos suporte como biftalato de potássio, ácido cítrico, acetato de sódio, tampão acetato (NaAc/HAc) foram testados, sendo todos de concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ [70,72,74] concluindo-se que o tampão acetato/ácido acético foi o que proporcionou maior reprodutibilidade das medidas voltamétricas, além de uma menor corrente de pico na leitura de branco (Figura 10), importante para a sensibilidade do método.

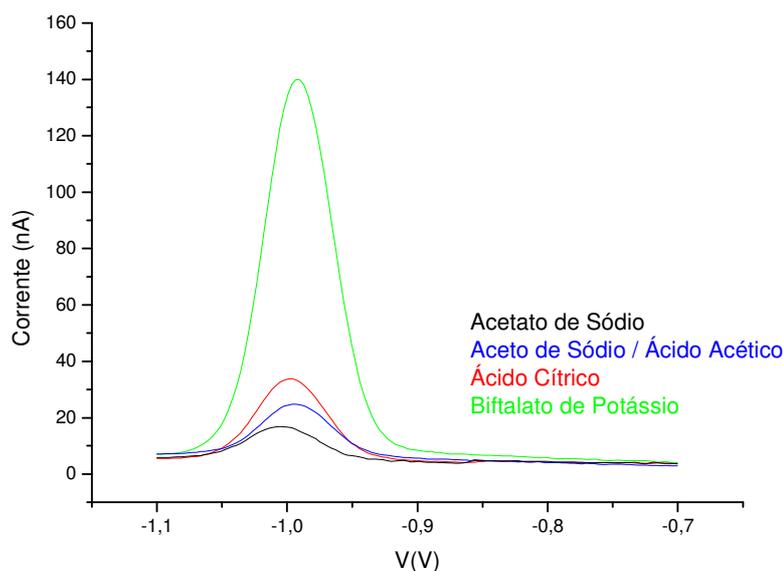


FIGURA 10. Voltamogramas de redissolução por onda quadrada dos eletrólitos suporte. $E_d = -0,7$ V, $t_d = 10$ s.

Verifica-se pela Figura 10 que o eletrólito com a menor quantidade de Zn é o acetato de sódio, concluindo-se que ele seria o melhor para as análises voltamétricas por contribuir com o menor branco, porém avaliando a eficiência do acetato verifica-se que a mesma não é suficiente. A Figura 11 mostra que o início da varredura do Zn se encontra no final da região de descarga do H^+ (-1,2V), o que claramente influenciaria no pico referente ao Zn [70], logo é necessário a utilização de um tampão, uma vez que o acetato não atendeu os requisitos necessários. Então, o tampão acetato/ácido acético que se mostrou capaz de manter o meio reprodutível.

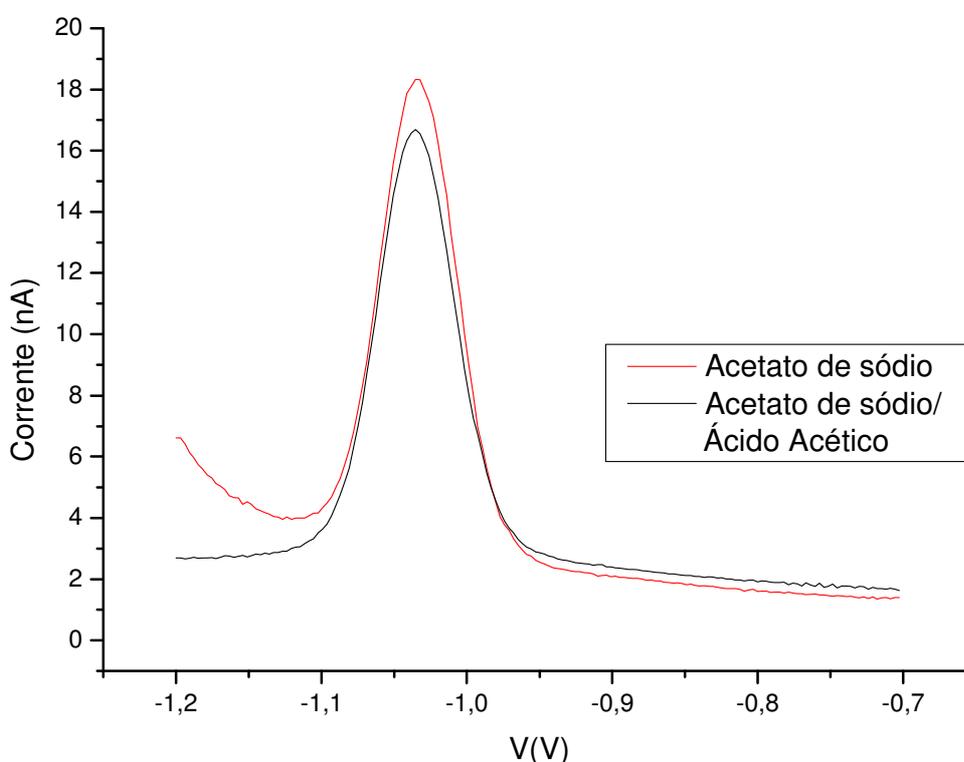


FIGURA 11. Voltamogramas de redissolução por onda quadrada obtidos para análise Zn no meio acetato de sódio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e no meio acetato de sódio/ácido acético $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. $V_{ex} = 1,00 \text{ mL}$; $E_d = -1,2 \text{ V}$, $t_d = 30 \text{ s}$.

A partir dessa avaliação, foram feitas análises em soluções tampão de acetato de sódio/ácido acético nas concentrações $0,1$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, para assim verificar a concentração ideal para proporcionar ondas voltamétricas isentas da influência da acidez e com a menor leitura do branco possível. Os resultados mostraram que uma concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ do tampão foi suficiente para manter baixa a acidez do meio, proporcionar uma pequena corrente de pico (diminuindo a sua influência na leitura das amostras) e assegurar uma boa reprodutibilidade das medidas voltamétricas.

Optou-se por utilizar um volume de 25 μL (cerca de 20 mg) de amostra de lubrificantes para os procedimentos adotados nos planejamentos multivariados, uma vez que esta quantidade mostrou ser suficiente para a quantificação de outros íons em menor concentração que o Zn e ao pequeno volume dos frascos de polipropileno utilizados no processo de extração, cerca de 15 mL, que limita os volumes de reagentes a serem adicionados.

Definidos estes parâmetros, foram otimizadas as condições de extração ácida dos íons Zn do óleo lubrificante, utilizando-se planejamentos experimentais multivariados variando-se o tempo e a temperatura de extração, além dos volumes de HCl e H_2O_2 .

Em todos os planejamentos multivariados foi utilizado um volume de 1,00 mL de amostra extraída sobre 20,0 mL de tampão acetato/ácido acético, sendo feitas análises por voltametria de redissolução anódica por onda quadrada, fixadas as condições voltamétricas descritas na tabela 7.

TABELA 7. Condições voltamétricas adotadas nos planejamentos fatoriais.

Condições Voltamétricas	
Potencial de deposição	- 1,1 V
Tempo de deposição	10s
Velocidade de varredura	50 mV s^{-1}
Frequência	8 Hz
Amplitude	25 mV
Faixa de potencial	- 1,1 a - 0,7 V
Tempo de desareação com nitrogênio	10 minutos

Os brancos referentes a cada procedimento proposto foram tratados da mesma maneira que as suas respectivas amostras, sendo adicionados aos frascos de polipropileno somente HCl e H_2O_2 . Os resultados descritos em todos os planejamentos são as diferenças da leitura da corrente de pico das amostras descontada da leitura de seus respectivos brancos.

4.3. Planejamentos Fatoriais

Munoz et al [68] descrevem a determinação voltamétrica de Cu e Pb em lubrificantes usados utilizando ultrassom sem aquecimento e uma mistura reagente de 1:1 HCl/H₂O₂. No entanto, a otimização do processo de extração foi realizada de maneira univariada, que não levou em consideração a interação das variáveis, podendo estar embutindo erros graves no momento de determinar o máximo experimental de extração [86]. Assim foram feitos planejamentos com o intuito de verificar os níveis das variáveis para que possam propiciar uma extração de Zn mais eficiente.

4.3.1. Planejamento Fatorial Fracionário 2⁴⁻¹

Utilizando um volume de 25 µL de amostra do óleo lubrificante A, foi feito um planejamento fracionário 2⁴⁻¹ para a avaliação e redução das variáveis, verificando os efeitos principais e suas interações. Para isto foi utilizado como resposta a corrente de pico, uma vez que a mesma é proporcional a concentração do analito [70,75], sendo que as variáveis, seus níveis e suas respostas estão descritas na Tabela 8, com todos os procedimentos feitos em duplicata de modo randômico e aleatório em banho de ultrassom com aquecimento.

Com os dados da Tabela 8 foi construído um gráfico de Pareto (Figura 12) para avaliar a significância de cada variável a um nível de confiança de 95 %, onde se percebe que a variável de mais significância é a temperatura e com efeito positivo, seguido da interação HCl-H₂O₂ e em seguida HCl-tempo. Além disso, o efeito do tempo e de suas interações com as outras variáveis são todos negativos, evidenciando que seu aumento é antagônico, quer dizer, que com o aumento do tempo ocorre uma diminuição do rendimento da extração [86].

Para avaliação do ajuste do modelo foi construído um gráfico de valores previstos versus observados (Figura 13), verificando-se que o modelo está bem ajustado, pois as distâncias dos pontos a linha contínua são pequenas [87]. Pela análise de variância obteve-se um modelo que explica 96,3 % da variância a um nível de 95 % de confiança verificando a adequação do modelo e um erro puro de 3,5 % que garante um erro experimental aceitável.

Como a temperatura é a variável de maior peso, seria necessário aumentá-la. No entanto, como o aquecimento do banho de ultrassom utiliza água, a temperatura não pode exceder os 90 °C de modo a evitar a ebulição da água de maneira que poderia prejudicar o processo de extração. Desta forma, foi necessário fazer um novo planejamento, de maneira que seja retirada a variável temperatura.

TABELA 8. Variáveis, níveis e respostas para o planejamento fracionário 2^{4-1} para a extração de Zn em óleos lubrificantes.

Ensaio	V_{HCl} (mL)	$V_{H_2O_2}$ (mL)	t_{ext} (min)	T (°C)	i_p (nA)
1	2,00	2,00	30	50	$57,9 \pm 3,8$
2	2,00	4,00	60	50	$51,5 \pm 3,3$
3	4,00	2,00	60	50	$48,2 \pm 4,5$
4	4,00	4,00	30	50	$82,0 \pm 6,2$
5	2,00	2,00	60	90	$109,4 \pm 2,8$
6	2,00	4,00	30	90	$94,3 \pm 1,3$
7	4,00	2,00	30	90	$101,6 \pm 4,1$
8	4,00	4,00	60	90	$95,7 \pm 2,6$
9	3,00	3,00	45	70	$70,7 \pm 4,9$
10	3,00	3,00	45	70	$70,8 \pm 4,5$
11	3,00	3,00	45	70	$74,0 \pm 1,8$

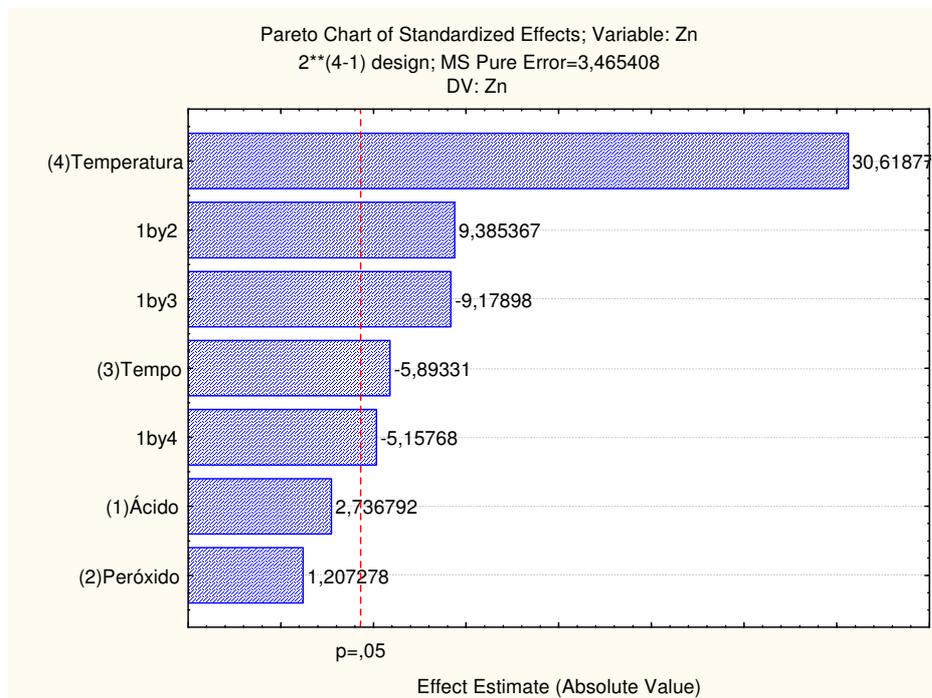


FIGURA 12. Gráfico de Pareto para o planejamento fracionário 2^{4-1} .

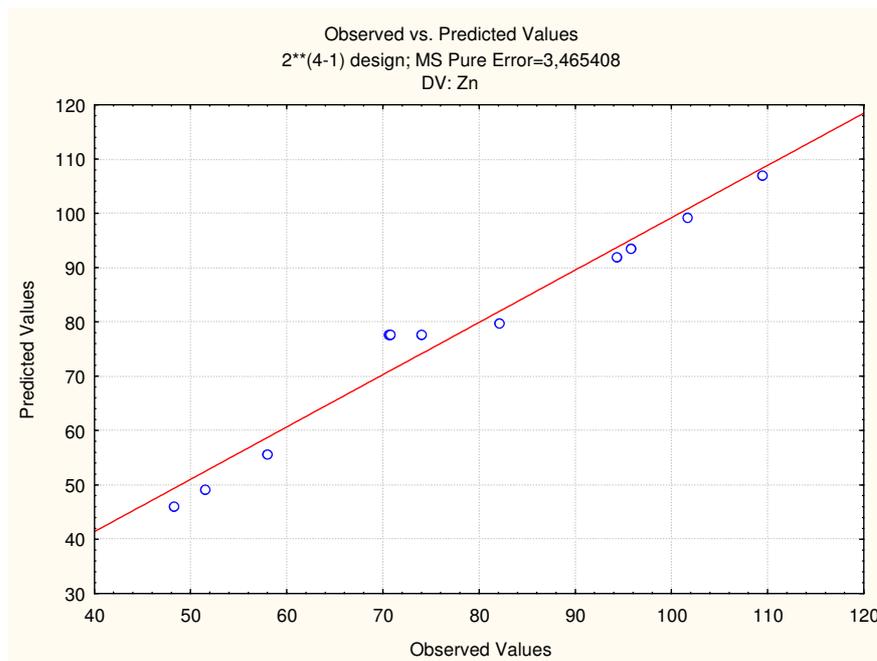


FIGURA 13. Gráfico de valores previstos versus observados para o planejamento fracionário 2^{4-1} .

4.3.2. Planejamento Fatorial 2^3

A partir dos dados obtidos no planejamento 2^{4-1} , foi proposto um outro planejamento no qual a variável temperatura foi mantida constante à 90 °C, pois é o nível máximo possível para a mesma. Logo foi feito um planejamento fatorial 2^3 no qual foi utilizada novamente como resposta a corrente de pico, sendo que as variáveis, seus níveis e suas respostas estão descritas na Tabela 9, donde todos os procedimentos foram feitos em duplicata em banho de ultrassom com aquecimento.

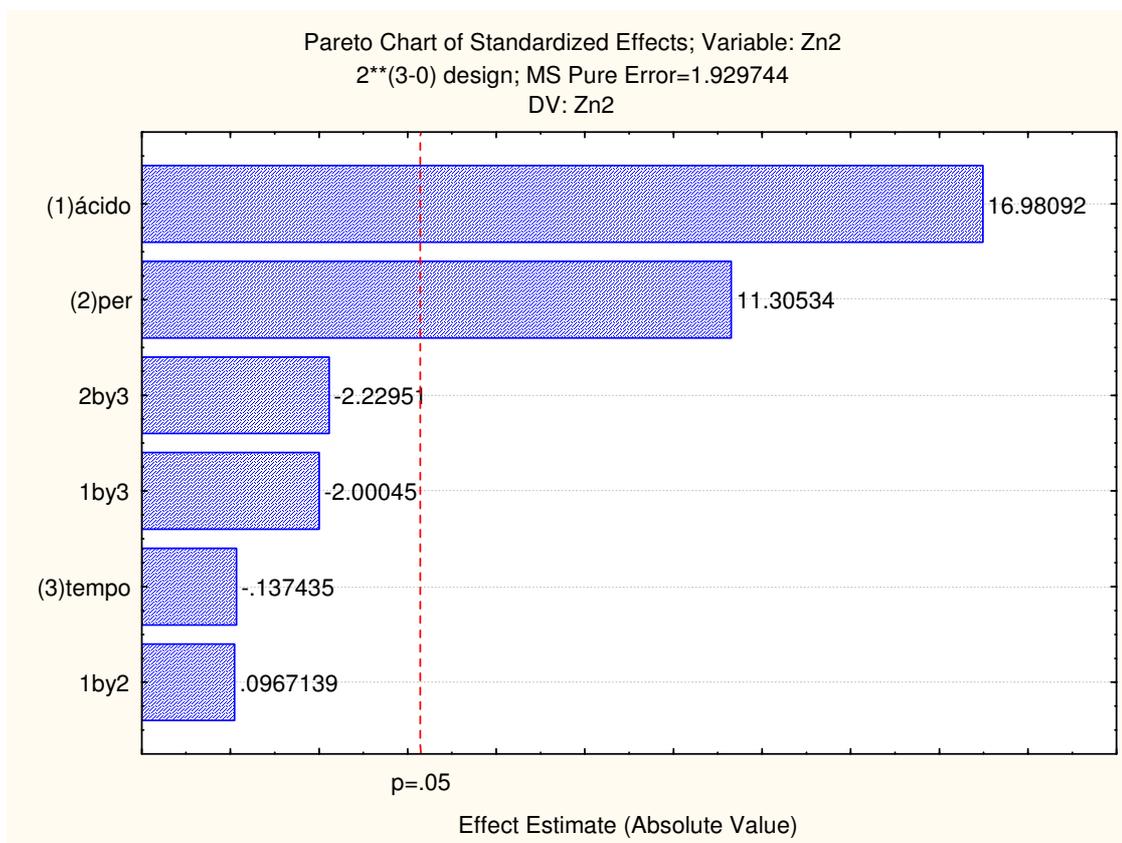
Inicialmente para avaliar o peso das variáveis foi feito um gráfico de Pareto (Figura 14), onde se percebe que as variáveis V_{HCl} e $V_{H_2O_2}$ são as de maiores pesos, e as únicas com significância a um nível de 95 % de confiança. A partir deste gráfico fica evidente que o tempo é uma variável de baixa significância, logo a mesma deve ser fixada no planejamento.

A análise de variância mostrou que o modelo explica 72 % da variância e um erro puro de 1,9 %, mostrando a consistência dos dados devido ao pequeno erro experimental.

Uma vez demonstrada a baixa significância do tempo de extração, o mesmo foi otimizado univariadamente de modo a se obter a maior sensibilidade e reprodutibilidade possíveis.

TABELA 9. Variáveis, níveis e respostas para o planejamento fatorial 2^3 para a extração de Zn em óleos lubrificantes.

Ensaio	V_{HCl} (mL)	$V_{H_2O_2}$ (mL)	t_{ext} (min)	i_p (nA)
1	2,00	2,00	60	$85,7 \pm 2,0$
2	2,00	4,00	30	$94,9 \pm 2,0$
3	4,00	2,00	30	$100,2 \pm 2,0$
4	4,00	4,00	60	$109,3 \pm 4,8$
5	2,00	2,00	30	$74,6 \pm 4,1$
6	2,00	4,00	60	$87,4 \pm 1,7$
7	4,00	2,00	60	$93,2 \pm 2,8$
8	4,00	4,00	30	$106,5 \pm 1,8$
9	3,00	3,00	45	$84,1 \pm 1,6$
10	3,00	3,00	45	$84,7 \pm 1,9$
11	3,00	3,00	45	$82,0 \pm 2,6$

**FIGURA 14.** Gráfico de Pareto para o planejamento fatorial 2^3 .

4.3.3. Tempo de extração

Para a avaliação de um tempo de extração suficiente, foram feitas extrações em triplicata no tempo de 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos, sendo verificado que o tempo de 60 minutos foi suficiente para que a extração fosse eficaz, este tempo também é mais reprodutível em relação aos demais tempos de extração, pois o mesmo apresentou um pequeno desvio padrão, conforme é percebido na Figura 15.

Uma vez definido o tempo a ser utilizado no processo de extração, foi realizado um planejamento de composto central para otimizar os volumes de HCl e H₂O₂.

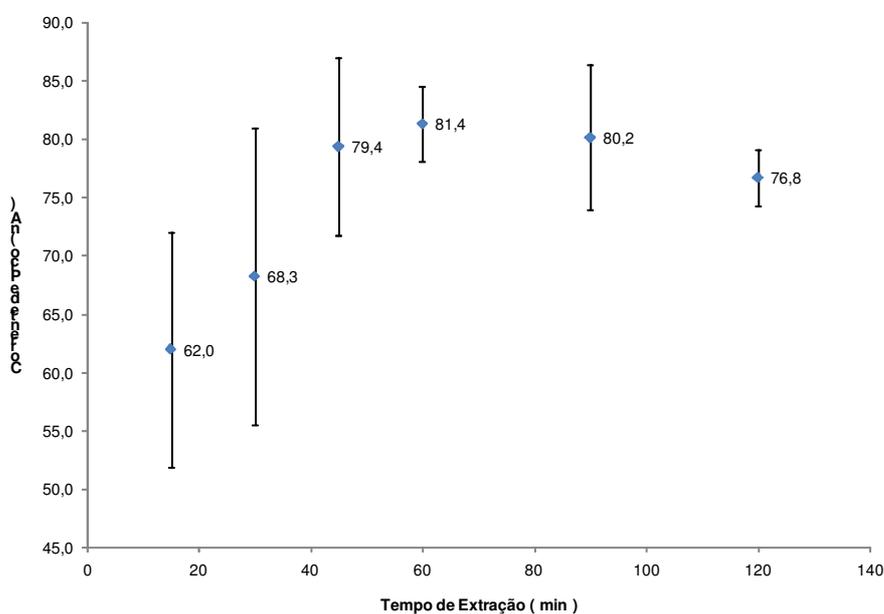


FIGURA 15. Gráfico de corrente de pico em função do tempo de extração com os respectivos desvios padrões a cada ponto.

4.3.4. Planejamento Composto Central

O planejamento de composto central no formato estrela foi utilizado para determinar os volumes necessários de HCl e H₂O₂ para que se obtenha um máximo na extração, sendo utilizado como resposta a corrente de pico empregando a voltametria de redissolução anódica. Todos os procedimentos foram feitos em duplicata de modo randômico em banho de ultrassom, sendo fixados tempo de extração (60 minutos) e temperatura (90 °C).

Para a comprovação dos resultados obtidos no mesmo, foram feitas análises por espectrometria por absorção atômica com chama das soluções aquosas obtidas nas extrações do planejamento, onde foram determinadas as concentrações do íon Zn, diluindo-se 2,00 mL de amostra aquosa extraída em um balão volumétrico de 25,00 mL, obtendo-se a concentração de Zn por interpolação em uma curva analítica. Os resultados obtidos pelas duas técnicas estão descritos na Tabela 10.

TABELA 10. Variáveis, níveis e respostas para o planejamento composto central para a extração de Zn em óleos lubrificantes.

Ensaio	V _{HCl} (mL)	V _{H₂O₂} (mL)	i _p (nA)	C _{Zn} (mg L ⁻¹) (FAAS)
1	1,00	1,00	50,8 ± 4,1	0,0326 ± 0,0016
2	1,00	3,00	58,7 ± 3,3	0,0687 ± 0,0023
3	3,00	1,00	50,4 ± 1,3	0,0459 ± 0,0032
4	3,00	3,00	83,6 ± 1,5	0,0779 ± 0,0032
5	2,00	3,50	76,9 ± 2,7	0,0713 ± 0,0020
6	2,00	0,50	44,6 ± 2,5	0,0344 ± 0,0032
7	0,50	2,00	48,8 ± 2,3	0,0814 ± 0,0053
8	3,50	2,00	72,0 ± 3,8	0,0785 ± 0,0026
9	2,00	2,00	97,6 ± 2,3	0,1015 ± 0,0061
10	2,00	2,00	99,8 ± 1,9	0,0998 ± 0,0039

A partir dos dados da Tabela 10 foram feitas superfícies de resposta e gráficos de superfície de contorno, tanto para as análises por voltametria de redissolução quanto para as análises por FAAS, percebendo-se que o máximo está em torno de 2,00 mL de HCl e 2,00 mL de H₂O₂, evidentes nas Figuras 16 a 19.

Avaliando o modelo proposto de composto central para a otimização do volume de HCl e H₂O₂, observa-se pela análise de variância (Figuras 20 e 21) que os modelos propostos apresentam 98,8 e 89,5% de explicação de variância, respectivamente, para voltametria de redissolução e espectrometria por absorção atômica com chama, e erros puros pequenos indicando uma boa precisão dos resultados experimentais [86]. Os valores de falta ajustes são aceitáveis para os dois modelos, pois seus p-valores estão acima do valor estipulado para o modelo (0,05), o que determina a validação do modelo, sendo ainda confirmado pelos gráficos de valores previstos versus observados (Figuras 22 e 23).

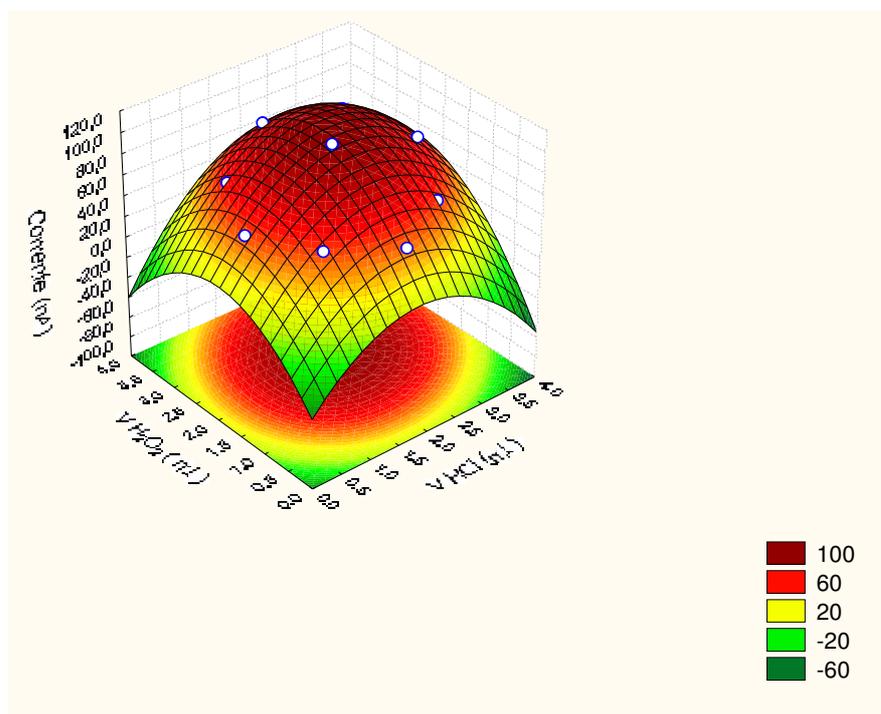


FIGURA 16. Superfície de resposta para o planejamento composto central 2^2 para as análises voltametria de redissolução anódica.

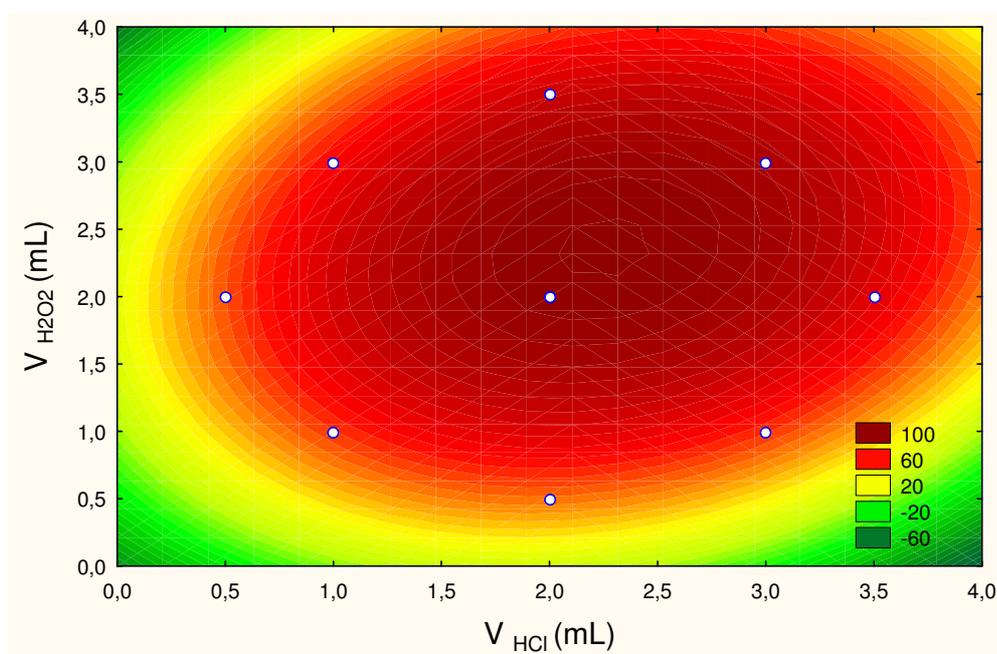


FIGURA 17. Gráfico de contorno para o planejamento composto central 2^2 para as análises voltametria de redissolução anódica.

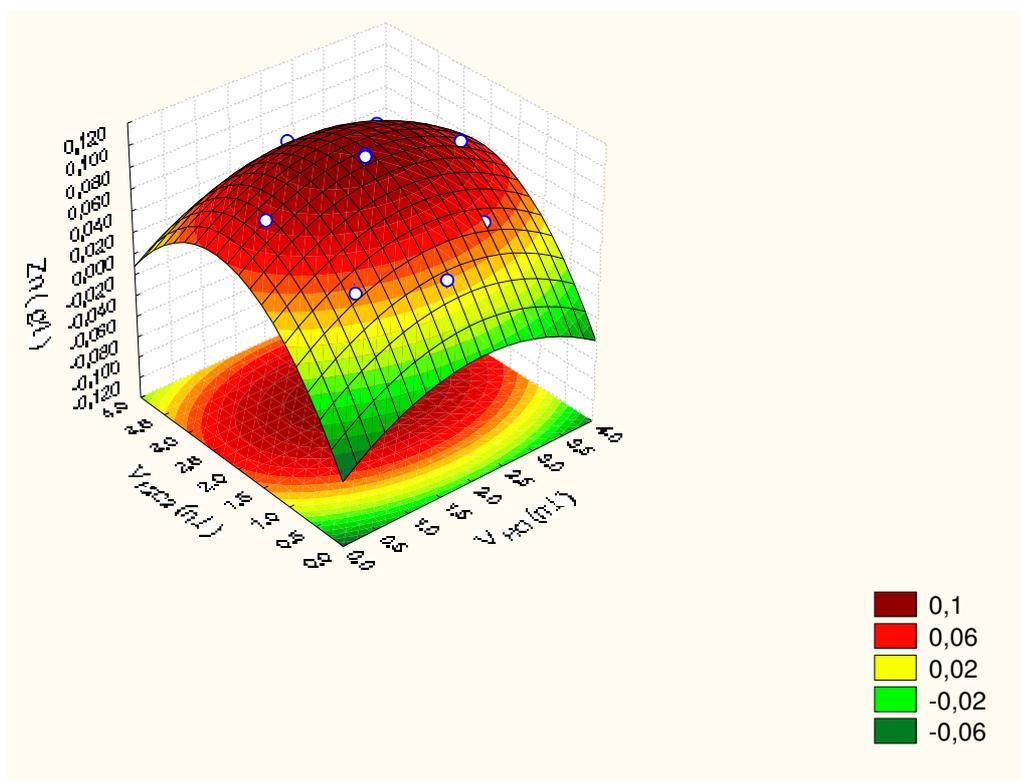


FIGURA 18. Superfície de resposta para o planejamento composto central 2^2 para as análises por espectrometria por absorção atômica com chama.

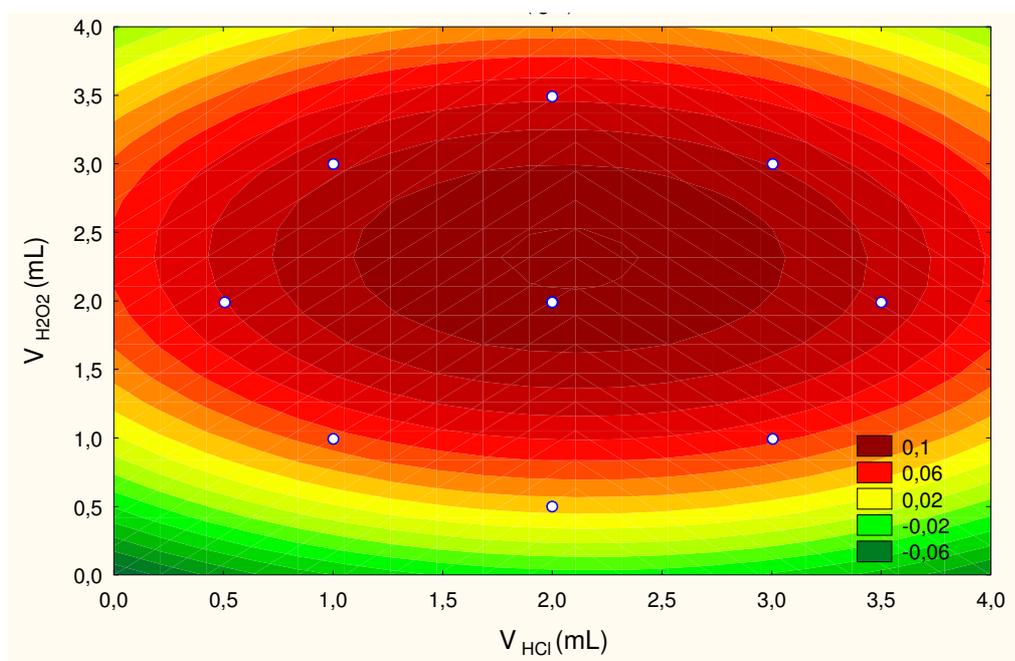


FIGURA 19. Gráfico de contorno para o planejamento composto central 2^2 para as análises por espectrometria por absorção atômica com chama.

ANOVA; Var.:Var3; R-sqr=,98758; Adj: ,97205 2 factors, 1 Blocks, 10 Runs; MS Pure Error=2,42 DV: Var3					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)Var1 (L)	413.007	1	413.007	170.6642	0.048637
Var1 (Q)	1687.382	1	1687.382	697.2651	0.024098
(2)Var2 (L)	975.520	1	975.520	403.1076	0.031682
Var2 (Q)	1617.738	1	1617.738	668.4867	0.024610
1L by 2L	160.276	1	160.276	66.2296	0.077836
Lack of Fit	45.398	3	15.133	6.2532	0.283996
Pure Error	2.420	1	2.420		
Total SS	3849.438	9			

FIGURA 20. Tabela de ANOVA para o planejamento composto central 2^2 para as análises por voltametria de redissolução anódica.

ANOVA; Var.:Zn (g/L); R-sqr=,89467; Adj: ,763 (Planejamento AA plan) 2 factors, 1 Blocks, 10 Runs; MS Pure Error=,0000014 DV: Zn (g/L)					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)Ácido (L)	0,000039	1	0,000039	26,968	0,121107
Ácido (Q)	0,000710	1	0,000710	491,651	0,028692
(2)Peróxido(L)	0,001790	1	0,001790	1238,772	0,018083
Peróxido(Q)	0,002982	1	0,002982	2063,580	0,014012
1L by 2L	0,000004	1	0,000004	3,004	0,333166
Lack of Fit	0,000566	3	0,000189	130,490	0,064243
Pure Error	0,000001	1	0,000001		
Total SS	0,005384	9			

FIGURA 21. Tabela de ANOVA para o planejamento composto central 2^2 para as análises por espectrometria por absorção atômica com chama.

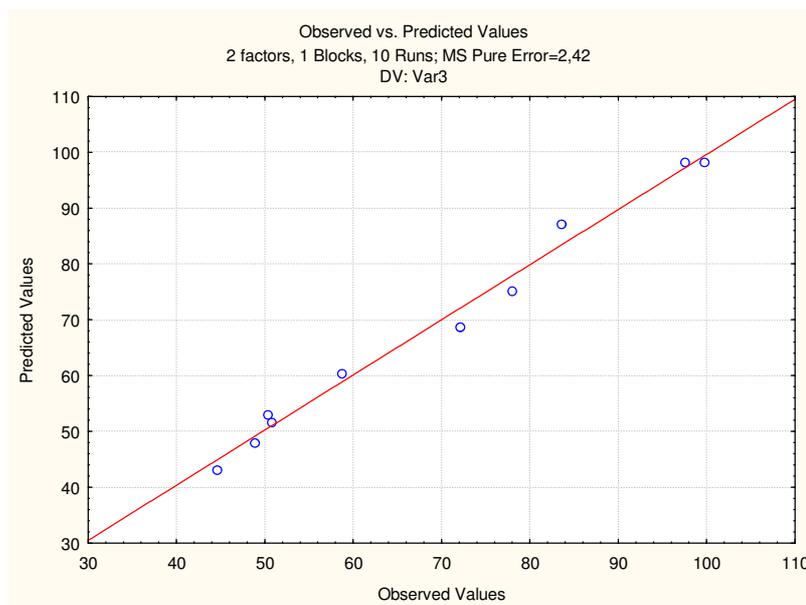


FIGURA 22. Gráfico de valores previstos versus observados para o planejamento composto central 2^2 para as análises por voltametria de redissolução anódica.

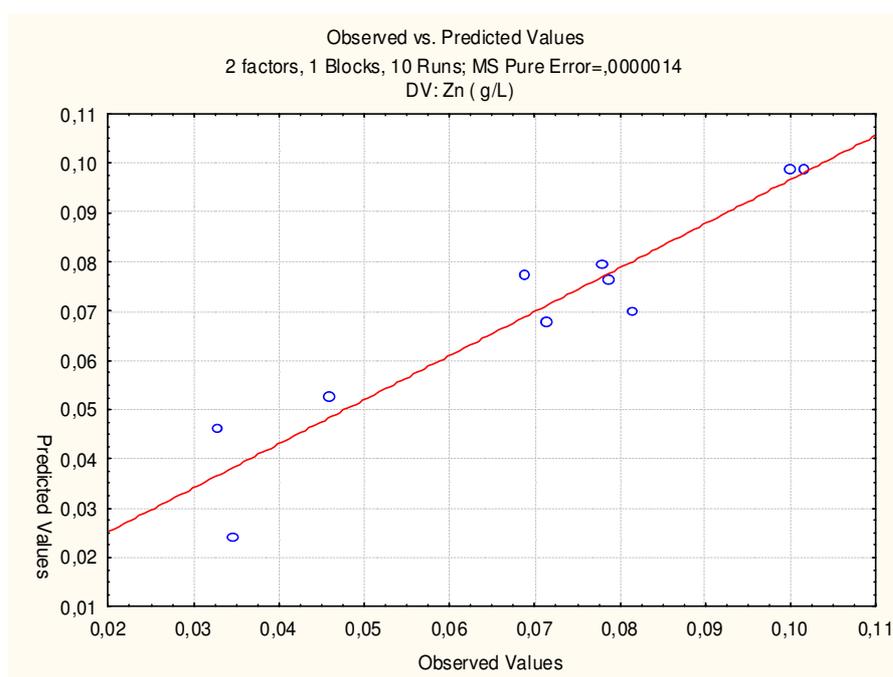


FIGURA 23. Gráfico de valores previstos versus observados para o planejamento composto central 2^2 para as análises por espectrometria por absorção atômica com chama.

Avaliando a análise de variância, utilizando a voltametria como resposta (Figura 20), verifica-se que as variáveis lineares e as quadráticas possuem significância ao nível de 95 % de confiança utilizando o teste F, com exceção da interação ácido-peróxido que para este nível de confiança não possui significância. Para os resultados da espectrometria de absorção atômica com chama (Figura 21), constata-se que os resultados coincidem, exceto para a variável linear do ácido, que não possui significância por este modelo proposto ao nível de 95 % de confiança.

Considerando os gráficos de valores previstos versus observados, nota-se que o modelo proposto para as análises voltamétricas é mais adequado que o feito para as análises por absorção atômica com chama, pois os valores observados estão mais condizentes com a função gerada para os valores previstos, comprovado ainda pelos valores de falta de ajuste, sendo o p-valor do modelo para a voltametria de redissolução é maior que o p-valor para modelo utilizado para as respostas por absorção atômica com chama.

4.4. Otimização dos Parâmetros Voltamétricos

Após a otimização das condições de extração do Zn do óleo lubrificante, foram otimizados os parâmetros voltamétricos de análise de modo a se obter ondas bem definidas, de boa sensibilidade e reproduzíveis, sendo utilizada a amostra A para estas análises.

Inicialmente foi testada a técnica de voltametria de onda quadrada, sem uma etapa de pré-concentração, por ser uma técnica mais simples, de elevada sensibilidade e ter um número menor de variáveis. Os voltamogramas obtidos, para a adição de 1,00 mL da solução aquosa, (Figura 24) apresentaram correntes muito baixas, da ordem de 5 nA, estando sujeitas a muitas interferências como resíduos de espécies orgânicas adsorptivas e radiações eletromagnéticas, que podem resultar em medidas de baixa reprodutibilidade [70,74,75].

O aumento do volume da solução aquosa (Figura 25) provocou um aumento na onda voltamétrica do Zn, mas com uma forte influência da descarga do H⁺ advindo do HCl presente no extraído, prejudicando a medição do pico.

Desta forma, optou-se em utilizar a voltametria de redissolução anódica, pois a pré-concentração do Zn na superfície do eletrodo proporciona voltamogramas sem interferentes, com uma corrente de pico de fácil medição e maior, aumentando a reprodutibilidade das medidas.

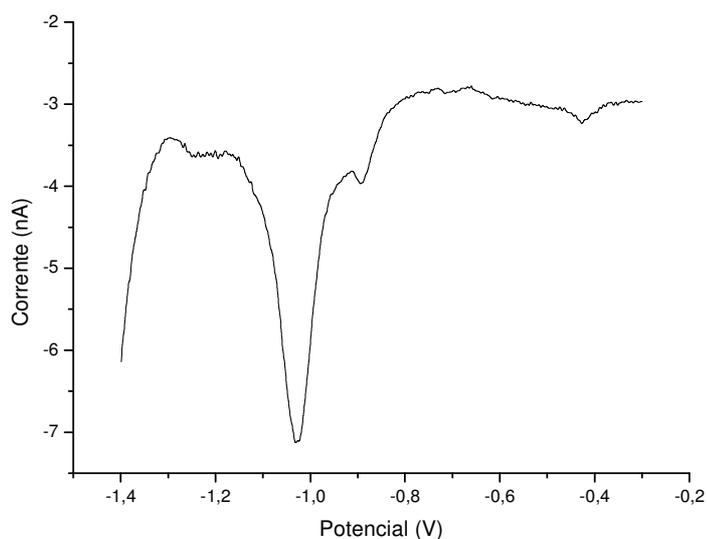


FIGURA 24. Voltamograma de onda quadrada obtido para a análise de Zn em uma amostra extraída de lubrificantes por voltametria. $\nu = 30 \text{ mVs}^{-1}$; $f = 10 \text{ Hz}$; $\Delta E = 25 \text{ mV}$; $V_{ex}: 1,00 \text{ mL}$.

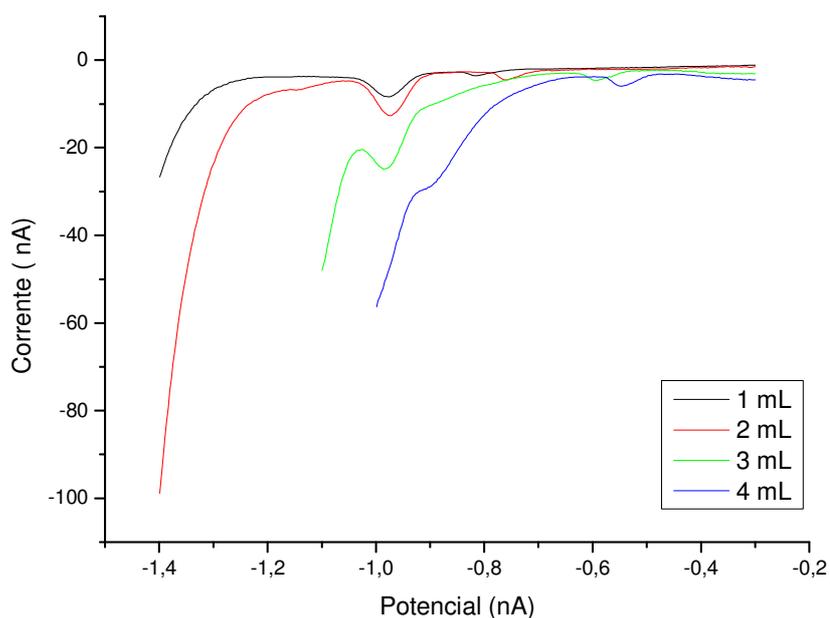


FIGURA 25. Voltamogramas de onda quadrada obtidos para a análise de Zn em uma amostra extraída de lubrificantes por voltametria variando-se o volume de amostra adicionado. $\nu = 30 \text{ mVs}^{-1}$; $f = 10 \text{ Hz}$; $A = 25 \text{ mV}$.

Estudos foram feitos com o objetivo de se obter ondas voltamétricas de redissolução bem definidas, com a maior sensibilidade e repetitividade possíveis, otimizando-se diferentes parâmetros voltamétricos como modo de varredura, área do eletrodo de trabalho, potencial de deposição, tempo de deposição, velocidade de varredura, tempo de equilíbrio, frequência, amplitude e degrau de potencial.

A Figura 26 mostra voltamogramas de redissolução anódica obtidos para diferentes modos de varredura: varredura linear, pulso diferencial e onda quadrada. A técnica voltamétrica de onda quadrada mesmo sendo mais susceptível a interferências por espécies que possam ser adsorvidas pelo eletrodo de trabalho [70,75,93] apresentou ondas voltamétricas bem definidas e de alta sensibilidade, mostrando que o processo de extração foi eficiente na eliminação de tais espécies. Além do que, foi a que apresentou ondas mais reproduzíveis em relação as demais. A varredura por pulso diferencial apresentou a maior sensibilidade, porém necessita de um maior tempo de varredura [94], 10 mV s^{-1} no máximo, o que conseqüentemente aumentaria o tempo de análise, sem um ganho significativo na sensibilidade.

O segundo parâmetro avaliado foi o tamanho da superfície eletródica, onde quanto maior a superfície do eletrodo, maior será a corrente proporcionada [72]. Porém, a presença de espécies adsorptivas pode prejudicar a obtenção de ondas voltamétricas bem definidas em superfícies eletródicas maiores [72,93]. Os voltamogramas obtidos para diferentes áreas de eletrodo (0,25, 0,40 e $0,52 \text{ mm}^2$) apresentaram boa resolução (Figura 27), não sendo afetada pela presença de interferentes, mostrando a eficiência do processo de extração. A maior área eletródica proporcionou, além de uma maior sensibilidade, uma maior repetitividade das medidas de corrente de pico, devido ao menor erro percentual, mostrando-se a mais adequada.

O terceiro parâmetro avaliado foi o potencial de pré-concentração, responsável pela deposição do analito de interesse na superfície do eletrodo de trabalho e pela seletividade do método voltamétrico de redissolução [72], uma vez que um sobrepotencial pode ocasionar a co-deposição de outras espécies, sobrepondo-se à onda de redissolução de interesse [70].

Os voltamogramas obtidos para diferentes potenciais de pré-concentração entre -1,0 a -1,6V (Figura 28) mostram que o potencial de deposição mais adequado é o de -1,2 V, pois em potenciais mais anódicos percebe-se que a sensibilidade é diminuída, evidenciada pela pequena corrente de pico registrada, e em potenciais mais catódicos propicia a influência da acidez da solução resultante do processo de extração, afetando diretamente a reprodutibilidade das medidas voltamétricas.

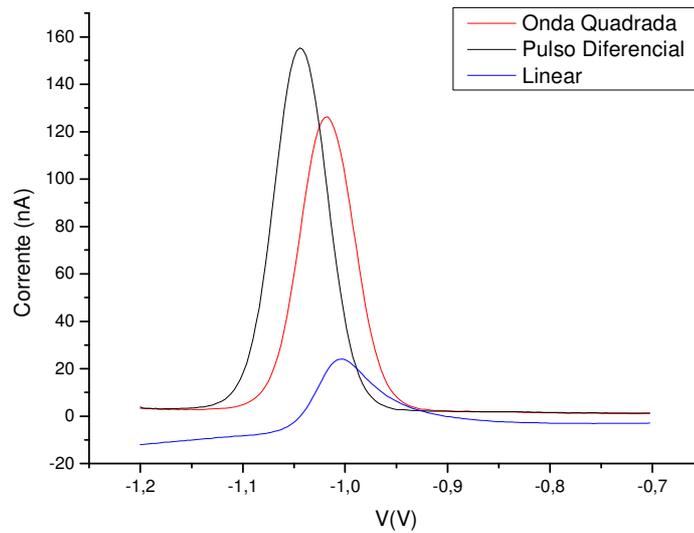


FIGURA 26. Voltamogramas de redissolução obtidos para análise de Zn em uma amostra extraída de óleos lubrificantes por diferentes técnicas de varredura de potencial. $E_d = -1,2V$; $t_d = 30s$.

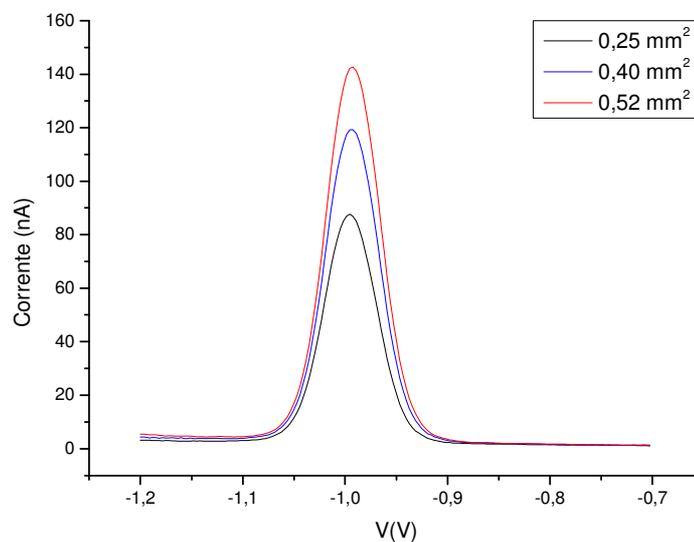


FIGURA 27. Voltamogramas de redissolução por onda quadrada obtidos para diferentes tamanhos de gota de mercúrio pendente na determinação de Zn em soluções extraídas de óleos lubrificantes. $E_d = -1,2V$; $t_d = 30 \text{ s}$; $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$; $f = 10 \text{ Hz}$; $A = 25 \text{ mV}$.

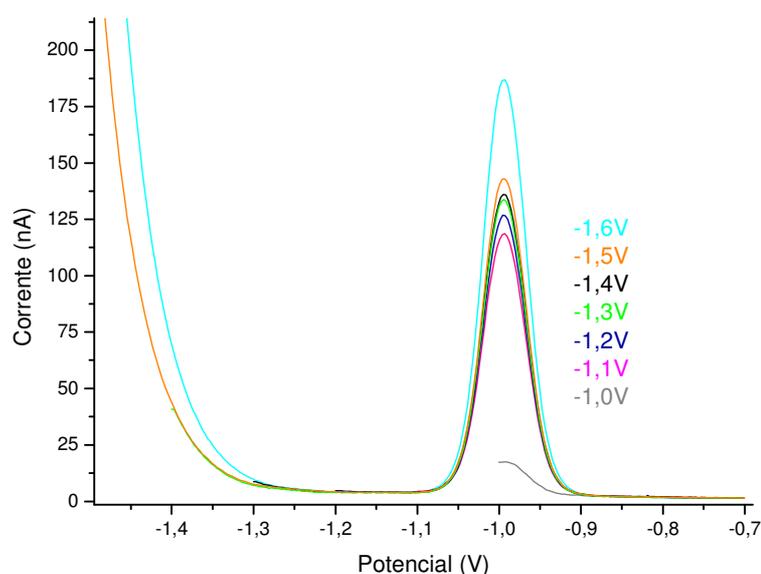


FIGURA 28. Voltamogramas de redissolução por onda quadrada obtidos para diferentes potências de deposição na determinação de Zn em soluções extraídas de óleos lubrificantes $A_g = 0,52 \text{ mm}^2$ $t_d = 30 \text{ s}$; $\nu = 30 \text{ mVs}^{-1}$; $f = 10 \text{ Hz}$; $A = 25 \text{ mV}$.

O quarto parâmetro avaliado foi o tempo de deposição. Este parâmetro deve ser cuidadosamente controlado, uma vez que é o responsável pela quantidade de analito disponível na superfície do eletrodo para a etapa de redissolução e, conseqüentemente pela sensibilidade. Embora o aumento no tempo de deposição aumente a sensibilidade do método, aumenta também o tempo de análise. Os resultados (Figura 29) mostram que um tempo de deposição de 30 s é suficiente para a obtenção de ondas voltamétricas bem definidas e com uma boa reprodutibilidade.

O quinto e o sexto parâmetros estão diretamente relacionados, que são freqüência e o potencial do degrau, pois os mesmos influenciam diretamente na velocidade de varredura pela relação:

$$\nu = f \times \Delta E \quad eq.5$$

onde; ν = velocidade de varredura; f = freqüência; ΔE = potencial degrau.

Um aumento da velocidade de varredura proporciona um aumento significativo das correntes de pico dos voltamogramas, resultando em um maior sinal analítico e, portanto, uma maior sensibilidade. No entanto, as ondas voltamétricas tendem a se distorcer com o aumento da velocidade de varredura, podendo proporcionar ondas mal definidas e sujeitas a sobreposições, dificultando a avaliação da corrente de pico. As análises voltamétricas (Figura 30) mostraram que a melhor relação entre os mesmos é de 10 Hz para

a frequência e de 3 mV para o potencial degrau, que proporcionou ondas voltamétricas reproduzíveis, com uma boa sensibilidade e com ruídos bastante minimizados, proporcionando uma velocidade de varredura de 30 mV s^{-1} .

O sétimo parâmetro é a amplitude do pulso de potencial, uma vez que quanto maior a amplitude maior a sensibilidade, mas acompanhada de um maior alargamento e distorção da onda voltamétrica. Por outro lado, pequenas amplitudes diminuem a sensibilidade e a relação sinal/ruído. A Figura 31 mostra que a amplitude de 25 mV é sensível, não sofre influência de contaminantes, não possui distorção da onda voltamétrica e apresentou uma boa reprodutibilidade, sendo que em valores maiores não ocorre um ganho significativo nas correntes de pico.

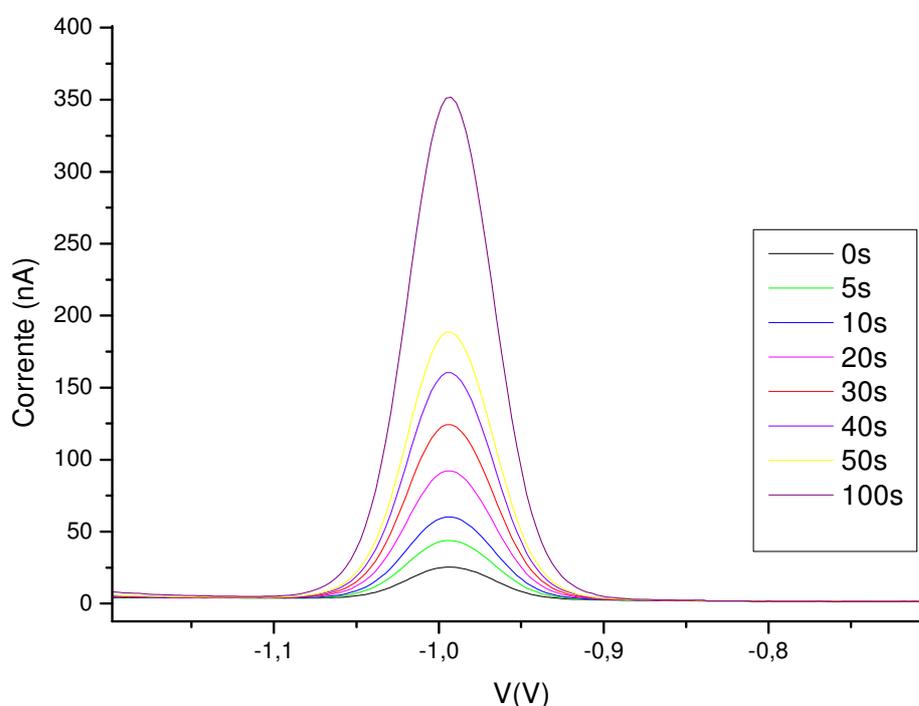


FIGURA 29. Voltamogramas de redissolução por onda quadrada obtidos para diferentes tempos de deposição na determinação de Zn em soluções extraídas de óleos lubrificantes. $E_d = -1,2 \text{ V}$; $A_g = 0,52 \text{ mm}^2$; $\nu = 30 \text{ mV s}^{-1}$; $f = 10 \text{ Hz}$; $A = 25 \text{ mV}$.

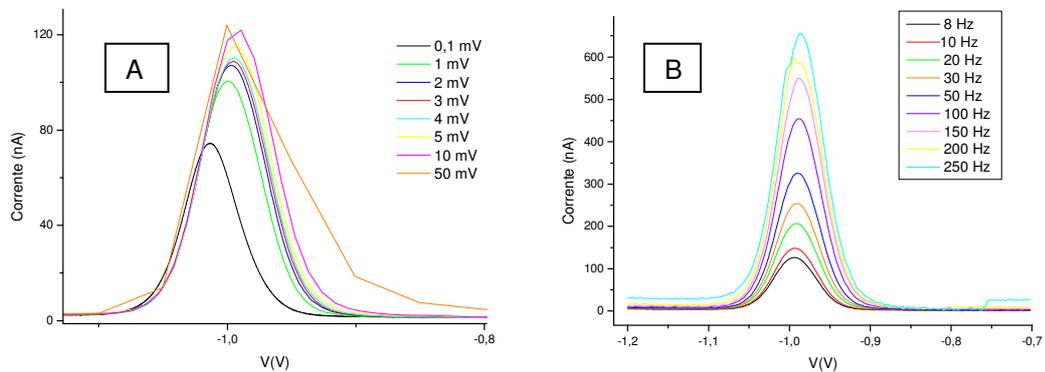


FIGURA 30. Voltamogramas de redissolução por onda quadrada obtidos para diferentes potenciais degraus (A) e em diferentes frequências para a determinação de Zn em soluções extraídas de óleos lubrificantes por. $E_d = -1,2$ V; $A_g = 0,52$ mm²; $\nu = 30$ mV s⁻¹; $A = 25$ mV; $t_d = 30$ s.

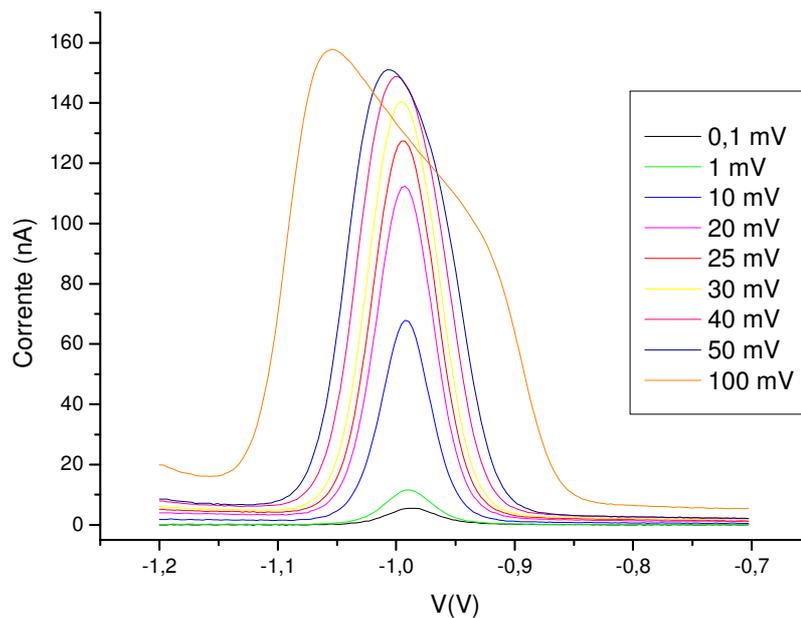


FIGURA 31. Voltamogramas de redissolução por onda quadrada obtidos para diferentes amplitudes para a determinação de Zn em soluções extraídas de óleos lubrificantes. $E_d = -1,2$ V; $A_g = 0,52$ mm²; $\nu = 30$ mVs⁻¹; $f = 10$ Hz; $t_d = 30$ s.

Foi otimizado também o tempo de agitação da solução antes de cada análise, um parâmetro importante para assegurar a reprodutibilidade das medidas, garantindo a homogeneidade da solução, uma vez que as espécies redissolvidas da superfície do eletrodo ficam ao seu redor, provocando um aumento sucessivo nas correntes de pico após sucessivas etapas de pré-concentração/redissolução. Assim um tempo de 5 s de agitação antes do início da deposição é suficiente para a homogeneização do meio, de maneira que reproduza a magnitude da corrente de pico.

Verificou-se também que a utilização um tempo de equilíbrio de 10 s sem agitação, após a etapa de pré-concentração sob agitação, é suficiente para tornar a solução estática, de modo a não provocar a distorção da onda voltamétrica e afetar a sua reprodutibilidade.

Desta forma, as melhores condições experimentais para a determinação voltamétrica de Zn estão descritas na Tabela 11.

TABELA 11. Condições voltamétricas adotadas para a quantificação de Zn nas amostras extraídas dos óleos lubrificantes.

Condições voltamétricas	
Área do eletrodo de gota pendente de mercúrio	0,52 mm ²
Tempo de agitação anterior as análises	5 s
Potencial de deposição	-1,2 V
Tempo de deposição	30 s
Tempo de equilíbrio pré-varredura	10 s
Velocidade de varredura	30 mV s ⁻¹
Amplitude	25 mV
Freqüência	10 Hz
Técnica de varredura	Onda quadrada

4.5. Quantificação Voltamétrica

A relação entre a corrente de pico de redissolução em função da concentração do íon zinco (Figura 32), indicou um desvio da linearidade e uma diminuição da repetitividade das medidas para concentrações maiores que $100 \mu\text{g L}^{-1}$. A faixa linear de trabalho mostrou estar entre $0,5$ e $100 \mu\text{g L}^{-1}$, com uma boa linearidade, sensibilidade e repetitividade. Desta forma, todas as curvas analíticas foram construídas dentro desta faixa de concentração.

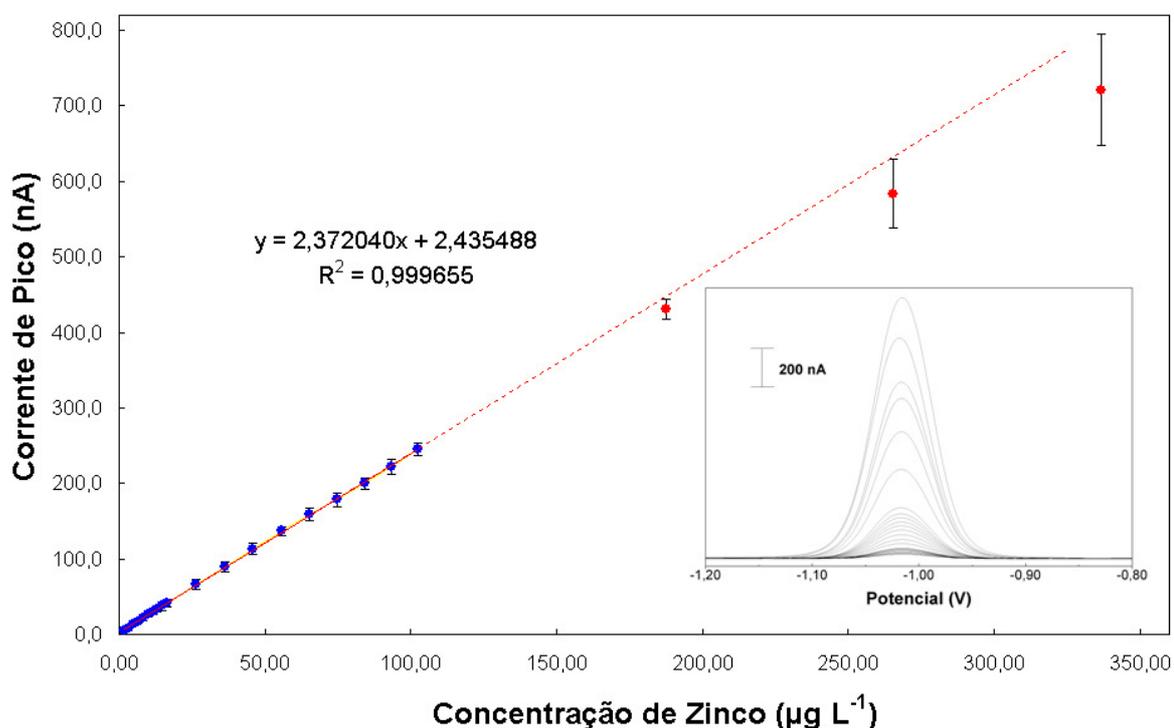


FIGURA 32. Curva analítica para a determinação da FLT na determinação de Zn por voltametria de redissolução anódica.

Com a definição da faixa linear de trabalho, foram construídas curvas analíticas em dias diferentes para avaliar a reprodutibilidade das medidas voltamétricas. A Figura 33 mostra uma pequena dispersão das correntes de pico, indicando uma boa reprodutibilidade das condições voltamétricas, obtendo-se uma inclinação média de $2,418 \pm 0,019 \text{ nA L } \mu\text{g}^{-1}$.

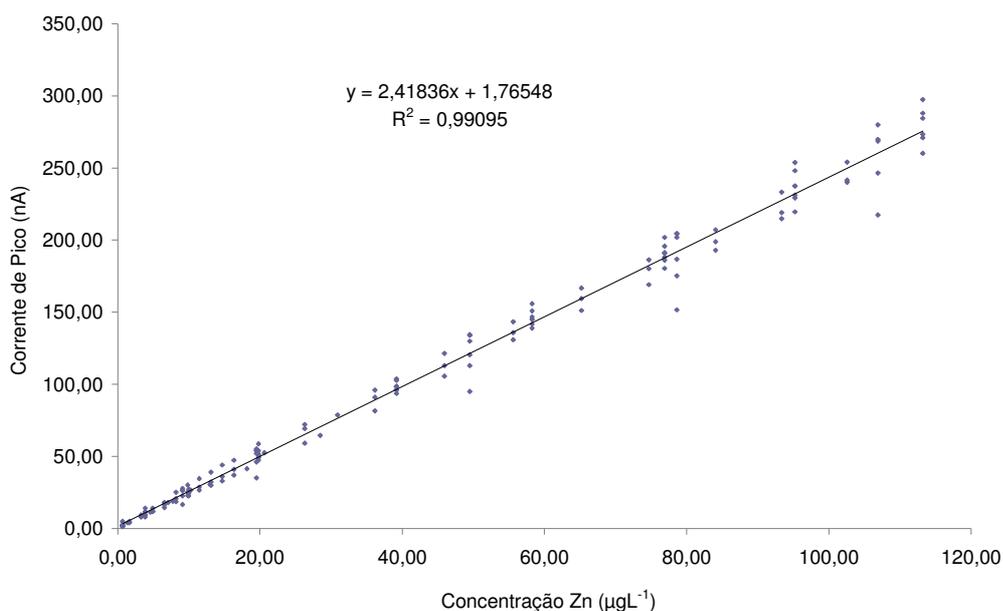


FIGURA 33. Correntes de pico de redissolução em função da concentração de íons Zn, obtidas em dias diferentes.

Os voltamogramas obtidos para todas as amostras de óleo lubrificante analisadas (Figura 34), apresentaram uma boa definição da onda voltamétrica do Zn, sem distorções ou sobreposições, mostrando que a eficiência do processo de extração, independentemente da natureza da amostra: usada/não usada, mineral/sintética ou lubrificante/aditivo.

Os voltamogramas do branco se mostraram bem próximos ao do eletrólito suporte, indicando que os reagentes utilizados proporcionaram uma pequena, porém mensurável contaminação das amostras, descartando a necessidade do uso de reagentes de maior pureza, que aumentariam significativamente os custos da análise.

As correntes de pico do branco proporcionaram limites de detecção e quantificação da ordem de 4,3 e 5,9 mg kg⁻¹, respectivamente para cerca de 20 mg de amostra de óleo, demonstrando a elevada sensibilidade do método voltamétrico, utilizando-se apenas 30 s de tempo de pré-concentração.

Com exceção das amostras H (um óleo mineral novo) e I (um óleo re-refinado), todas as demais amostras apresentaram uma corrente de pico no mínimo 6 vezes a proporcionada pelo branco+eletrólito suporte, estando dentro da faixa linear de trabalho. Embora as correntes de pico obtidas para estas duas amostras sejam nitidamente distintas das do branco, estão abaixo do limite de quantificação do método.

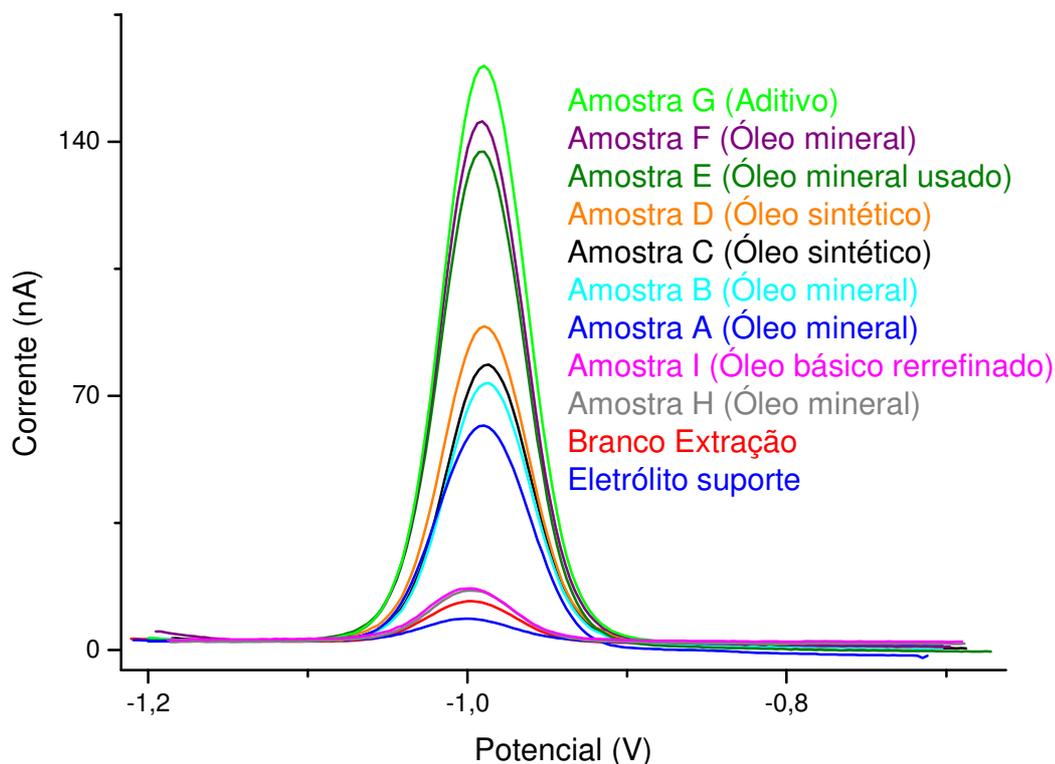


FIGURA 34. Voltamogramas de redissolução por onda quadrada obtidos para todas as amostras, eletrólito suporte, branco.

Para a validação do método, a quantificação das amostras foi realizada da seguinte maneira:

- ✓ Foram feitas sete extrações para cada uma das 9 amostras;
- ✓ Foram analisadas sete replicatas para cada uma das replicatas da extração;
- ✓ As correntes de pico foram obtidas pela média de três voltamogramas de redissolução de cada solução analisada (eletrólito suporte, branco amostras ou padrões).

Na Tabela 12 estão descritos os valores obtidos para as concentrações de Zn em diferentes óleos lubrificantes por voltametria de redissolução anódica, que se apresentaram bastante distintas, com desvios percentuais baixos, 3,1 % em média, indicando uma boa reprodutibilidade.

TABELA 12. Concentrações de Zn determinadas por voltametria de redissolução anódica e ICPOES pela ASTM D4951, com seus respectivos intervalos de confiança ao nível de 95% de confiança, e os desvios relativos percentuais (RSD) para cada análise.

Amostra (tipo)	ASV (g kg ⁻¹)	RSD (%)	ICPOES	RSD (%)
			ASTM D4951 (g kg ⁻¹)	
A (óleo mineral)	0,760 ± 0,034	4,5	0,832 ± 0,034	4,0
B (óleo mineral)	0,773 ± 0,026	3,4	0,789 ± 0,028	3,5
C (óleo sintético)	0,958 ± 0,031	3,2	0,884 ± 0,027	3,1
D (óleo sintético)	1,074 ± 0,031	2,9	1,194 ± 0,066	5,5
E (óleo mineral usado)	1,424 ± 0,035	2,5	1,527 ± 0,048	3,1
F (óleo mineral)	1,638 ± 0,028	1,7	1,604 ± 0,063	3,9
G (aditivo)	48,3 ± 1,8	3,7	47,5 ± 1,5	3,3
H (óleo mineral)	<LQ	-	<LQ	-
I (óleo básico rerrefinado)	<LQ	-	<LQ	-

4.6. Quantificação pela ASTM D4951

A concentração de íons Zn foi determinada pela norma ASTM D4951 [18], sendo que uma alíquota de óleo lubrificante é diluída em querosene e determinada por ICPOES utilizando um padrão interno para correções para o efeito de matriz.

A curva analítica foi obtida pela razão das intensidades de emissão Zn/Ag (Figura 35), que mostrou uma boa linearidade, com os resultados das concentrações das amostras estão descritos na Tabela 12.

O uso do padrão interno proporcionou uma boa reprodutibilidade das razões das emissões Zn/Ag, ao contrário dos valores individuais, devido à instabilidade do plasma provocada pelo uso de solventes orgânicos. A carga orgânica introduzida diminui a estabilidade do plasma, reduz a energia disponível para ionização/excitação do analito e aumenta o sinal de emissão de fundo, que por sua vez, são fatores que estão ligados à sensibilidade do método.

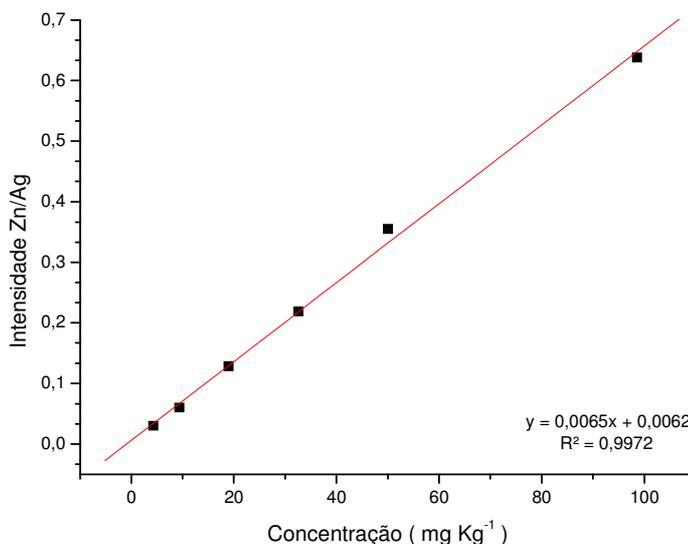


FIGURA 35. Curva analítica para determinação de Zn em óleos lubrificantes (ASTM D4951).

4.7. Validação do Método

A validação do método foi realizada por três procedimentos: análise de uma amostra com concentração declarada, ensaio de recuperação e comparação com outra metodologia.

Primeiramente foi analisada uma amostra de aditivo comercial (amostra G) para óleos lubrificantes com um valor declarado de $48,9 \pm 4,9$ g kg⁻¹ de Zn. Os resultados obtidos por ambas as metodologias ($48,3 \pm 1,8$ g kg⁻¹ para a voltametria de redissolução e $47,5 \pm 1,5$ g kg⁻¹ por ICPOES) dentro da faixa de concentração declarada no rótulo de aditivo, mostrando a exatidão dos procedimentos utilizados.

Foi realizado também um ensaio de recuperação (sete replicatas), adicionando-se uma quantidade conhecida deste aditivo comercial à amostra de óleo mineral A. Os resultados mostraram uma recuperação bastante satisfatória, entre 98 e 103 %, comprovando a eficácia do processo de extração ultrassônica com HCl e H₂O₂, sob aquecimento.

Para comparar os métodos voltamétrico e ASTM D4951 (ICPOES), foi aplicado aos resultados o teste-t para verificar se há uma diferença significativa entre as duas metodologias, a um nível de 95 % de confiança. Os cálculos do teste-t foram feitos seguindo a fórmula [96]:

$$t_{calc} = \frac{D_m \sqrt{n}}{Sd_m} \quad Eq.6$$

onde, D_m é desvio médio entre metodologias, n é a quantidade de amostras e Sd_m desvio padrão médio entre as metodologias.

O valor de t_{calc} (1,588) se mostrou bem abaixo do valor tabelado (2,447), indicando não haver uma diferença significativa, a um nível de confiança de 95 %, assegurando então a validade do método de extração ultrassônica seguido de voltametria de redissolução anódica.

Os limites de detecção e quantificação [88] para o método proposto (4,3 e 5,9 mg kg⁻¹, respectivamente) foram próximos do método ASTM (1,7 e 1,8 mg kg⁻¹, respectivamente), embora ligeiramente maiores. No entanto, estes valores obtidos para o método voltamétrico podem ainda ser melhorados com a utilização de reagentes suprapuros [70].

As concentrações das amostras H e I estão abaixo dos limites determinação pelos dois métodos, sendo a amostra I é um óleo básico rerrefinado que necessariamente deve possuir um baixo teor de metais após diversos tratamentos para a eliminação dos mesmos. Surpreendentemente, a amostra H é um óleo lubrificante comercial que não apresentou aditivação com o zinco, como as demais amostras, podendo causar danos ao motor, devido a uma lubrificação deficiente.

Para a quantificação destas amostras, será necessário o uso de reagentes de maior pureza tanto no processo de extração, quanto no preparo da solução do eletrólito suporte, diminuindo as correntes de pico para o íon Zn e, conseqüentemente, os limites de detecção e quantificação.

Fica assim demonstrado que o método de extração ultrassônica de Zn de óleos lubrificantes, sob 90 °C e adição de 2,00 mL de HCl concentrado e 2,00 mL de H₂O₂ (30 %m/v), seguido de uma análise voltamétrica de redissolução anódica, com um eletrodo de gota pendente de mercúrio e onda quadrada, mostrou-se eficiente na sua quantificação, com elevada exatidão, sensibilidade e reprodutibilidade.

5. Conclusões

A análise de óleos lubrificantes “*in natura*”, ou com uma simples diluição utilizando solventes orgânicos com e sem adição de eletrólitos suporte, não proporcionou a formação de ondas voltamétricas.

De todas as extrações estudadas, a mais eficiente foi uma mistura de HCl/H₂O₂ com o auxílio de um banho de ultrassom com aquecimento.

Os planejamentos multivariados mostraram que a temperatura do banho é o fator de maior peso na extração do íon zinco de óleos lubrificantes.

Utilizando uma temperatura de 90 °C, ficou demonstrado que o tempo de extração não é significativo, em relação aos volumes de HCl e H₂O₂, individualmente.

Um estudo univariado mostrou que o tempo de 60 minutos foi o que proporcionou a maior sensibilidade e reprodutibilidade das medidas voltamétricas.

Um planejamento 2² mostrou um máximo de extração, tendo como resultados um volume de 2,00 mL de HCl, 2,00 mL de H₂O₂, durante 60 minutos em uma temperatura de 90 °C, tanto para as medidas voltamétricas quanto para a absorção atômica com chama.

A técnica voltamétrica de redissolução anódica por onda quadrada, com uma solução tampão 0,1 mol L⁻¹ ácido acético-acetato de sódio como eletrólito suporte e um potencial de deposição de -1,2 V por 30 s, foi a que apresentou melhor resolução da onda voltamétrica do Zn, com boa sensibilidade, reprodutibilidade e rapidez de análise, sem a influência da acidez resultante do processo de extração ou das espécies adsorptivas presentes nos óleos lubrificantes.

O método voltamétrico apresentou uma faixa linear de trabalho de 0,5 a 100 µg L⁻¹, com sensibilidade adequada à análise de óleos lubrificantes, com boa linearidade e limites de detecção e determinação da ordem de 4,7 e 5,7 mg kg⁻¹, respectivamente, utilizando apenas 20 mg de amostra.

A análise de óleos lubrificantes pelo método ASTM D4951 mostrou-se trabalhosa, pois verificou-se dificuldades de análises utilizando solventes orgânicos no ICPOES, principalmente na otimização dos parâmetros experimentais, assim sendo de grande importância o emprego de métodos de pré-tratamento em análises de matrizes mais complexas.

A análise de uma amostra de concentração declarada, dos ensaios de recuperação (98 a 103 %) e de outras seis amostras de óleos lubrificantes demonstraram a boa exatidão e reprodutibilidade do método proposto, que apresentou erros médios da ordem de 3,1 %.

O método proposto se mostrou eficiente na determinação de íons zinco em diferentes tipos de óleos lubrificantes, sejam usados ou novos de várias viscosidades, sintéticos ou minerais, além de aditivos comerciais, utilizando um pequeno volume de amostra e um método de extração simples e de baixo custo, que pode ser implementado facilmente em análises de rotina por qualquer laboratório.

Referências Bibliográficas

- [1] MOURA, C.R.S.. Lubrificantes e lubrificação. Rio de Janeiro: LTD. 1975.
- [2] PETROBRAS. www.petrobras.com.br, acessado em junho de 2008.
- [3] PORTARIA ANP Nº 125, DE 30.7.1999 - DOU 2.8.1999 - REPUBLICADA DOU 30.9.1999 E 28.4.2000.
- [4] Lansdown, A.R.. Lubrication and Lubricant, Selection A: Practical Guide. 3rd ed. Professional Engineering Publishing Limited London and Bury St Edmunds, UK.
- [5] CREMEC – TEXACO .Curso de lubrificação. Belo Horizonte: IPUC, [S.D.].
- [6] PETROBRAS. Lubrificantes: Fundamentos e Aplicações. [S.L.]: Gerencial Industrial. 2005.
- [7] DRAYMERS. www.dhaymers.com.br, acessado em abril de 2007.
- [8] LUBES EM FOCO. Ed. Agência Virtual. 2008, Ano I, n°5.
- [9] PORTARIA ANP Nº 129, DE 30.7.1999 - DOU 02.08.1999 - REPUBLICADA DOU 30.9.1999.
- [10] RESOLUÇÃO ANP Nº 10 de 07.3.2007 – DOU 09.03.2007.
- [11] ANP, Boletim Mensal da Qualidade dos Lubrificantes. Abril, 2008, disponível no site: "<http://www.anp.gov.br>"; data da visita: 20/06/2008.
- [12] Everett, G. L.; West, T. S.; Williams, R. W.. *Analytica Chimica Acta* 70 (1974) 204..
- [13] Eisentraut, K. J.; Newman, R. W.; Saba, C. S.; Kauffman, R.E.; Rhine, W. E.. *Spectrometric Oil Analysis* 56 (1984) 1086a..
- [14] Barnes, A.M.; Bartle, K. D.; Thibon, V.R.A.. *Tribology International* 34 (2001) 389–395.
- [15] Nicholls, M.A.; Dob, T.; Norton, P.R.; Kasrai, M.; Bancroft, G. M.. *Tribology International* 38 (2005) 15–39.
- [16] Book of ASTM standards, Method D 4628: Standard Test Method for Analysis of Barium, Calcium, Magnesium, and Zinc In Unused Lubricating Oils By Atomic Absorption Spectrometry, American Society for Testing and Materials.

- [17] Óleos Lubrificantes – Determinação de Bário, Cálcio, Magnésio e Zn por espectrometria de absorção atômica, NBR 14066, Associação Brasileira de Normas Técnicas 2003.
- [18] Book of ASTM standards , Method D 4951: *Standard Test Method for Determination of Additive Elements in Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry* , American Society for Testing and Materials.
- [19] Óleos Lubrificantes – Determinação de elementos por espectrometria de emissão atômica de plasma indutivamente acoplado, NBR 14786, Associação Brasileira de Normas Técnicas 2000.
- [20] Book of ASTM standards , Method D 5185: *Standard Test Method for Determination of Additive Elements, Wear Metals, and Contaminants in Used Lubricating Oils and Determination of Selected Elements in Base Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)*, American Society for Testing and Materials.
- [21] Book of ASTM standards , Method D 6443 : *Standard Test Method for Determination of Calcium, Chlorine, Copper, Magnesium, Phosphorus, Sulfur, and Zinc in Unused Lubricating Oils and Additives by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry* , American Society for Testing and Materials.
- [22] Book of ASTM standards , Method D 4927: *Standard Test Methods for Elemental Analysis of Lubricant and Additive Components - Barium, Calcium, Phosphorus, Sulfur, and Zinc by Wavelength-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy*, American Society for Testing and Materials.
- [23] Campos, R.C; Santos, H.R.; Grinberg, P.. Spectrochim. Acta PartB 57 (2002)15.
- [24] Korn, M.; Santos, D.; Wertz, B.; Vale, M.; Teixeira, A.; Lima, D.; Ferreira, L.. Talanta 73 (2007) 1–11.
- [25] Liang, H.; Duan, L.. Huaxue Shijie 23(7) (1982) 204-6.
- [26] Oktavec, D.; Patek, R.; Risova, J.. Ropa a Uhlie 30(4) (1988) 247-56.
- [27] Adeyemo, D. J.; Umar, I. M.; Thomas, S. A.; Agbaji, E. B.. Instrumentation Science & Technology 32(6) (2004) 689-694.
- [28] Peterson, G.; Kahn, H.L.. Atomic Absorption Newsletter 9(3) (1970) 71-4.
- [29] Vahaoja, P.; Valimaki, I.; Heino, K.; Peramaki, P.; Kuokkanen, T.. Analytical Sciences 21(11) (2005) 1365-1369.
- [30] Pignalosa, G.; Knochen, M.; Cabrera, N.. Journal of Automated Methods & Management in Chemistry 1 (2005) 1-7.
- [31] Thibon, V. R. A.; Bartle, K. D.; Abbott, D. J.; McCormack, K. A.. Journal of Microcolumn Separations 11 (1999) 71-80.

- [32] Wittmann, Z.. *Analyst* 104(1235) (1979) 156-60.
- [33] Ojeka, E. O.. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia* 20(1) (2006) 149-153.
- [34] Shi, K.; Tai, C.. *Fenxi Shiyanshi* 16(3) (1997) 60-63.
- [35] Wu, Enlu; Shi, K.; Shi, X.. *Huaxue Shijie* 38(4) (1997) 209-212.
- [36] Ishii, T.; Musha, S.. *Bunseki Kagaku* 19(7) (1970) 938-41.
- [37] Cardarelli, E.; Cifani, M.; Mecozzi, M. ; Sechi, G.. *Talanta* 33 (1986) 279.
- [38] Hou, Q.; Jiang, S.; Liu, J.. *Fenxi Huaxue* 12(3) (1984) 198-201.
- [39] Liu, L.; Ma, X.; Shen, Q.. *Lihua Jianyan, Huaxue Fence* 37(5) (2001), 220-223.
- [40] Garcia-Anton, J.; Grima, R.. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 343(12) (1992) 905-6.
- [41] Navarro, V.; Mendez, J.. *Quimica Analitica (Madrid)* 31(2) (1977) 81-4.
- [42] Ekanem, E.J.; Lori, J.A.; Thomas, S.A.. *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* 2 (1998) 9.
- [43] Munoz, R.A.A.; Oliveira, P.V., Angnes, L.; Silva, C.S., Correia, P.R. M.. *Microchim Acta* 149 (2005) 199–204.
- [44] Tan, Qiu-yan; Lv, Huan-ming; Liu, Hui-mei. The dermination of Ca, Ba, Zn, Mg and P content in lubricating oil by microwave digestion ICP - AES method, *Runhuayou* 22(5) (2007) 55-58.
- [45] Costa, L. M.; Ferreira, S.L.C.; Nogueira, A. R.A.; Nobrega, J.A.. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 16(6A) (2005) 1269-1274.
- [46] Udoh, A. P.. *Talanta* 42(12) (1995) 1827-31.
- [47] Macek, I.; Brisin, D.. *Tehnika Podmazivanja i Primena Goriva* 9(4) (1970) 13-24.
- [48] Anand, K. S.; Dayal, P.; Anand, O. N.. *Fresenius' Zeitschrift fuer Analytische Chemie* 239(1) (1968) 33-6.
- [49] Lykken, L.; Fitzsimmons, K. R.; Tibbetts, S. A.; Wyld, G.. *Petroleum Refiner* 24(10) (1945) 405-14.
- [50] Silveira, E. L. C.; Caland, L. B.; Moura, C. V. R.; Moura, E. M.. *Química Nova* 29(6) (2006) 1193-1197.
- [51] Liu, Li-xing; Liu, Li-jun. *Lihua Jianyan, Huaxue Fence* 43(5) (2007) 403-406.

- [52] Sado, N.. Jpn. Kokai Tokkyo Koho (2001), 9 pp.
- [53] Mizuno, K.; Sakai, M.; Sakakibara, H.. Nagoya-shi Kogyo Kenkyusho Kenkyu Hokoku 67 (1983) 23-6.
- [54] de la Guardia, M.; Salvador, A.; Burguera, J. L.; Burguera, M., J. Flow Injection Anal., 5 (1988)121.
- [55] Tamrakar, P. K.; Pitre, K. S.. Indian Journal of Chemistry, Section A: Inorganic, Bio-inorganic, Physical, Theoretical & Analytical Chemistry 42A(4) (2003) 843-846.
- [56] Korn, M.G.A.; Andrade, J.B.; de Jesus, Valfredo, D.S. A.; Lemos, M.L.S.F.; Bandeira, W.N.L.; Santos, M.A.; Bezerra, F.A.C.; Amorim, A.S.; Souza, S.L.C.. Talanta 69 (2006) 16.
- [57] Rittershausenl, E. P.; Degray, R. J.. Analytical Edition 14 (1942) 806-7.
- [58] Lo Coco, F; Monotti, P., Rizzotti, S., Ceccon, L.. Analytica Chimica Acta 386 (1999) 41 – 46.
- [59] Lo Coco, F., Rizzoti, S., Locatelli, C., Novelli, V., Ceccon, L.. Annali di Chimica, 93 (3) (2003) 291-295.
- [60] Esteva, O. Ramirez; Ochoa, D.; Escobar, G.. Revista Cubana de Quimica 2(3) (1986) 41-53.
- [61] Kashiki, M.; Oshima, S.. Analytica Chimica Acta 55(2) (1971) 436-8.
- [62] Bressani, F.A.; Silva, H.O.; Nobrega, J.A.; Costa, L.M.; Nogueira, A.R.A.. Quimica Nova 29(6) (2006) 1210-1214.
- [63] Sun, B.. Fenxi Ceshi Tongbao 6(2) (1987) 41-5.
- [64] Tamrakar, P.K.; Pitre, K. S.. Bulletin of Electrochemistry 18(1) (2002) 35-40.
- [65] Capelo, J.L.; Maduro, C.; Vilhena, C.. Ultrasonics Sonochemistry 12 (2005) 225–232.
- [66] Priego-Capote, F.; Castro, M.D.L.. Trends in Analytical Chemistry 23(9) (2004).
- [67] Luque-García, J.L.; Luque de Castro, M.D.. Trends in Analytical Chemistry 22(1) (2003).
- [68] Munoz, R.A.A.; Oliveira, P.V., Angnes, L.. Talanta 68 (2006) 850–856.
- [69] Bangroo, P. N.; Jagga, C. R.; Arora, H. C.; Rao, G. N.. Atomic Spectroscopy 16(3) (1995) 118-20.

- [70] Wang, J.. Stripping analysis – Principles, instrumentation, and applications, 1stedn, VCH Publishers, United States of America, 1985.
- [71] Wightman, R. M.; Maloy, J. T.; Faulkner, L. R.; Osteryoung, R.A.; Anson, F. C.. Anal. Chem. 54 (1982) 698.
- [72] Brainina, Kh.; Neyman, E.. Electroanalytical stripping methods, John Wiley & sons, v 126, New York, 1993.
- [73] Rupp, E. B.; Zuman, P.; J. Agric. Food Chem. 40 (1992) 2016.
- [74] Rieger, P.H.. Electrochemistry. 2nd Ed.. Ed. Chapman @ Hall. New York. USA. 1994.
- [75] Charlot, G.; Badoz-Lambling, J.; Trémillon, B.. Las reacciones electroquímicas, 1^a Ed., Ed. Toray-Masson, España, 1969.
- [76] Vassos, Basil H., Electroanalytical chemistry, John Wiley & sons, Las Vegas, 1983.
- [77] Krotky, J.; Kozakova, V.. Zpravodaj VZLU 5 (1960) 39.
- [78] Kuznetsov, V.A.; Fedorenko, L.G.. Khimiya i Tekhnologiya Topliv i Masel 10 (1974) 56.
- [79] Alam, A.M.; Shafiqul, J.M.; Martin, M.; Kapsa, P.. Anal. Chim. Acta 107 (1979) 391.
- [80] Fedorenko, L.G.; Utkin, V.A.; Dmitruk, M.O.. Neftepererabotka i Neftekhimiya 30 (1986) 38.
- [81] Novak, V.; Sestakova, I.; Novotny, L.; Jakubetzova, A.. Ropa a Uhlie, 33 (1991) 559.
- [82] VOGEL, A.I.. Análise Química Quantitativa, 6^a edição, Editora LTC, Rio de Janeiro, 2002.
- [83] Oliveira, M. F.; Saczk, A. A.; Okomura, L.L.; Stradiotto, N.R.. Eclética Química 27 (2002).
- [84] Nascentes, C.C.; Korn, M.; Souza, C.S.; Arruda, M.A.Z.. Journal Braz. Chem. Soc. 12 (2001) 57.
- [85] Mason, T.J.; Lorimer, J.P. Applied Sonochemistry – The use of Power ultrasound in chemistry and processing, Wiley – VCH, Weinheim 2002.
- [86] Neto, B.B.; Scarminio, I.S.; Bruns, R.E.. Como fazer experimentos. 2^a Ed. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2002.
- [87] Calado, V.; Montgomery, D.C.. Planejamento de experimentos usando o Estatística. Ed e-papers, Rio de Janeiro, 2003.

-
- [88] MILLER ,J.C. ; MILLER, J.N.. Estadística para química analítica, 2nd edn.,Adisson-Wesley Iberoamericana, USA, 1998.
- [89] Fernandes, K.G.; Moraes, M.; Neto, J. A. G.. Química Nova 26(2) (2003) 249-252.
- [90] Brett, C.A.A.; Fungaro, D.A..Química Nova, 23 (6) (2000) 805-811.
- [91] Fungaro, D.A.. Eclética 29 (2004).
- [92] Kopanica, M.; Stara, V..Electroanalysis 3 (1991) 925.
- [93] Bard, A.J.; Faulkner, L.R.. Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications. Ed. Wiley and Sons. New York. USA. 1980.
- [94] Souza ,D.; Machado S. A. S. ; Avaca, L.A.. Quim. Nova 26(1) (2003) 81-89.
- [95] Manual de instruções do gotejador de mercúrio 663 VA Stand, Metrohm.
- [96] HARRIS, Daniel C.. Análise química quantitativa. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC Ed., c2001.
- [97] Cabral, M. F.; Souza, D.; Alves, C. R.; Machado, S. A. S.. Eclética 28 (2003).