

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Mariana Frizera Borghi Mota

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA
QUANTIFICAÇÃO DE ELEMENTOS EM ÓLEOS LUBRIFICANTES**

Belo Horizonte
2017

UFMG/ICEx/DQ. 1219^a

T. 549^a

Mariana Frizera Borghi Mota

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA
QUANTIFICAÇÃO DE ELEMENTOS EM ÓLEOS LUBRIFICANTES**

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciências - Química.

Belo Horizonte

2017

M917d
2017
T

Mota, Mariana Frizzera Borghi
Desenvolvimento de métodos analíticos para
quantificação de elementos em óleos lubrificantes
[manuscrito] / Mariana Frizzera Borghi Mota. 2017.
110 f.: il.

Orientadora: Letícia Malta Costa.
Coorientador: Guilherme Dias Rodrigues.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas
Gerais - Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Química analítica - Teses 2. Química analítica
quantitativa - Teses 3. Preparação de amostra
(Química) - Teses 4. Óleos lubrificantes - Teses 5.
Microondas - Teses 6. Fluorescência de raio X - Teses
7. Extração (Química) - Teses 8. Química ambiental -
Teses 9. Espectroscopia de chama - Teses I. Costa,
Letícia Malta, Orientadora II. Rodrigues, Guilherme
Dias, Coorientador III. Título.

CDU 043

"Desenvolvimento de Métodos Analíticos para Quantificação de Elementos em Óleos Lubrificantes"

Mariana Frizera Borghi Mota

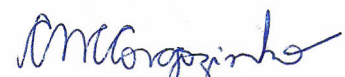
Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

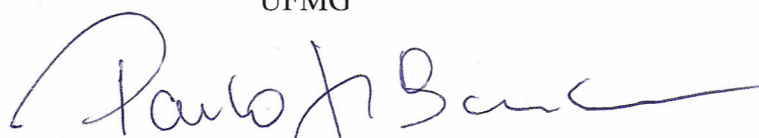

Prof. Leticia Malta Costa - Orientadora
UFMG


Prof. Guilherme Dias Rodrigues - Coorientador
UFMG


Prof. Joaquim de Araújo Nóbrega
UFSCar


Prof. Rafael Arromba de Sousa
UFJF


Prof. Camila Nunes Costa Corgozinho
UFMG


Prof. Paulo Jorge Sanches Barbeira
UFMG

Belo Horizonte, 29 de junho de 2017.

Vocês deixaram seus sonhos para que eu sonhasse;

Derramaram lágrimas para que eu fosse feliz;

E o mais importante, acreditam em mim.

Aos meus pais, José Francisco e Maria Elizabeth, pelo amor incondicional, exemplo, educação e aos quais dedico a minha vida.

Ao meu marido, Rovilson pelo carinho, amor, incentivo, companheirismo, paciência, compreensão e momentos de descontração.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por minha existência, alegria, força e saúde.

Agradeço a Professora Dra. Letícia Malta Costa e ao Professor Dr. Guilherme Dias Rodrigues pela orientação, paciência, confiança e pela oportunidade.

Aos demais professores do Departamento de Química pela ajuda, em especial à Professora Dra. Clésia Cristina Nascentes.

Agradeço também à Universidade Federal de Minas Gerais, ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFMG por todos os recursos que permitiram a elaboração deste trabalho. Em especial ao LEAQUAA pelo suporte prestado na execução do trabalho.

Ao meu irmão Fabrício pela ajuda, conselhos e compreensão em cada momento difícil desta caminhada.

Aos amigos do LEAQUAA pela convivência diária e ajuda, e em especial, ao Ednilton Moreira Gama, Roberta Matos, Louise Mendes e Adriana Vargas, pela dedicação, grande ajuda e amizade.

Aos amigos do DQ/UFMG, em especial, Gilvan Moreira, Fernanda Alves, Ane Francielly.

A Ana Paula Araújo de Oliveira e Samara Bem Berg Bonjardim Bahia por uma amizade especial, convivência e compreensão não só no DQ, mas também na nossa república.

Ao CENPES/PETROBRAS por disponibilizar a amostra de teste interlaboratorial e informações para a realização do projeto.

Ao NCQP/UFES pelas análises no Espectrômetro de Absorção Atômica por Chama, em especial à Professora Dra. Geisamanda Pedrini Brandão Athayde e a aluna Larissa Diaz Roriz, pela ajuda e dedicação.

Ao LEC/UFMG pelas análises no ICP-OES, em nome do MSc. Danniell Mendes e do Professor Dr. Paulo Jorge S. Barbeira.

Ao IFES pelo afastamento e confiança para a realização do meu Doutorado.

A todos os meus amigos e familiares pela presença, apoio e carinho.

Enfim, agradeço a todos que colaboraram com esta conquista.

“A coisa mais bela que o homem pode experimentar é o mistério. É essa a emoção fundamental que está na raiz de toda ciência e de toda arte.”

Albert Einstein

RESUMO

Óleos lubrificantes, de acordo com a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, são uma mistura composta de óleo mineral básico e aditivos (ANP, 2015). Os métodos normalizados pela ANP (2015) para análise de diversos elementos nesses óleos empregam diferentes técnicas analíticas e fazem uso da diluição direta da matriz com solventes orgânicos. Neste trabalho foram desenvolvidas e validadas três metodologias analíticas para determinação de diferentes elementos nesta matriz. Na primeira, foram realizadas as quantificações de Ca, Zn, Mg, Cu e Fe por Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (FAAS) após a digestão da amostra em forno micro-ondas com cavidade. Para estudo da otimização do processo foi realizado um planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} , estudando-se uma condição ótima de massa de amostra, mistura ácida composta (ácido nítrico, peróxido de hidrogênio e água), tempo de pré-digestão e programa de aquecimento. Este método foi validado utilizando a amostra de óleo lubrificante de teste interlaboratorial ASTM (LU-1209) para todos os elementos mencionados. Foram obtidas recuperações variando de 88 a 106% e coeficientes de variação entre 0,3 e 5,4% para todos os metais. A segunda metodologia proposta foi à quantificação de Zn e Ca por FAAS utilizando-se sistema aquoso bifásico (SAB). O estudo foi otimizado de modo a encontrar uma maior porcentagem de extração de zinco no SAB, avaliando-se, a influência da quantidade de extrator adicionado (ditizona), o pH do meio, a natureza do polímero e do sal utilizado, o comprimento da linha de amarração (CLA) e a razão mássica entre as fases superior e inferior. Uma extração máxima de Zn(II) de $(107 \pm 4)\%$ foi obtida utilizando um sistema contendo o copolímero tribloco L64, sulfato de sódio e água. Adicionalmente, o método otimizado foi utilizado para quantificação de Ca(II) e validado para ambos os metais, encontrando-se recuperações na faixa de 89 a 100% e coeficientes de variação na faixa de 0,9 a 6,8%. Por fim, a terceira metodologia utilizou pequenos volumes de óleo lubrificante, solventes orgânicos e ítrio como padrão interno para a determinação de Ca, P, Zn e S por Fluorescência de Raio-X por Reflexão Total (TXRF). O método foi otimizado com a amostra de teste interlaboratorial ASTM e xileno. Os parâmetros experimentais estudados foram o volume da amostra, o tempo de medida e o volume depositado no disco de quartzo. Após otimização inicial com xileno, querosene e hexano foram utilizados. As figuras de mérito analíticas foram usadas para avaliar o desempenho do método analítico. As recuperações variaram de 98 a 111% e o desvio padrão relativo permaneceu entre 1,8 e 10%. Para todos os elementos, os resultados obtidos com a amostra ASTM estavam de acordo com os valores certificados. Para todos os métodos, após a validação, foi realizada a quantificação dos elementos de interesse em oito amostras de óleos lubrificantes novos e quatro de óleos lubrificantes usados. Quando possível, os resultados obtidos nos métodos propostos foram comparados com os gerados pela metodologia normalizada. Nestes casos, não foram observadas diferenças significativas ao nível de 95% de confiabilidade, segundo o teste *t-Student*.

Palavras chaves: óleo lubrificante, TXRF, SAB, digestão midro-ondas, Ca, Zn, Mg, Fe, Cu, S, P.

ABSTRACT

Lubricating oils, according to the Brazilian regulatory agency, ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, is a mixture composed by mineral based oil and additives (ANP, 2015). The standard methods recommended by the ANP (2105) for various element analysis in these oils employ different analytical techniques, using direct dilution of the matrix with organic solvents. In this work, three methodologies were developed and validated for the determination of different elements in this matrix. In the first one, Ca, Zn, Mg, Cu and Fe quantification by Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS) were performed after the acid-digestion of the sample in a closed-vessel microwave digestion system. A 2^{4+1} fractional factorial design was performed to optimization of the procedure, the parameters studied were sample mass, composition of acid mixture (nitric acid, hydrogen peroxide and water), time of pre-digestion and microwave heating program. This method was validated with a reference material of lubricating oil sample of ASTM interlaboratory test (LU-1209) for the above mentioned elements. Recovery ranged from 88 to 106% and coefficients of variation between 0.3 and 5.4%, for all metals. The second methodology proposed was the Zn and Ca quantification by FAAS after aqueous two phase system (ATPS). Studies were carried out in order to find a higher percentage of zinc extraction in ATPS, among them, the influence of the pH, extractor concentration, nature of the electrolyte, nature of the copolymer, tie-line length (TLL), and mass ratio between the top and the bottom phases. The optimized process led to a maximum extraction of Zn(II) of $(107 \pm 4)\%$, using a system composed of copolymer L64 + sodium sulfate + water. In addition, the optimized method was used for quantification of Ca (II) and validated for both metals. Recoveries ranged from 89 to 100% and coefficients of variation from 0.9 to 6.8%. Finally, the third methodology describes the use of small volumes of lubricating oil, organic solvents and yttrium as internal standard for determination of Ca, P, Zn and S by Total Reflection X-Ray Fluorescence (TXRF). The method was optimized using an ASTM sample (LU-1209) and xylene as a solvent. The experimental parameters studied were the sample volume, the measurement time and the volume deposited on the quartz disk. Optimized conditions using xylene were analyzed, followed by kerosene and hexane. The analytical merit figures were used to evaluate the performance of the analytical method, for all solvents. Recoveries ranged from 98 to 111% and the relative standard deviation remained between 1.8 and 10.1%. For all elements, the results obtained applying TXRF method were in agreement with certified values. For all methodologies, after validation, the quantification of the elements was realized in eight new and four used lubricating oil samples. As much as possible, the results obtained in the proposed methodologies were compared with those from standardized methodology. In these situations, no significant differences were observed at the 95% confidence level, according to the *t*-Student test.

Keywords: lubricating oil, TXRF, ATPS, microwave digestion, Ca, Zn, Mg, Fe, Cu, S, P.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1-1. Gráfico dos resíduos mostrando (a) desvios da linearidade, (b) amostras atípicas, (c) heterocedastidade, (d) erros correlacionados e (e) resíduos com homocedastidade e normalmente distribuídos	11
Figura 2-1. Gráficos de Pareto obtidos pelo planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} para (a) cálcio, (b) zinco e (c) magnésio	34
Figura 2-2. Gráficos das respostas analíticas do planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} para (a) cálcio, (b) zinco e (c) magnésio	35
Figura 2-3. Gráfico de Pareto e superfície de resposta obtidos pelo planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} para a resposta global	35
Figura 2-4. Gráficos dos resíduos das curvas de calibração (a) usual e (b) em matriz para Ca, Zn, Mg, Cu e Fe.....	38
Figura 2-5. Curvas de calibração usual e em matriz para (a) Ca, (b) Zn, (c) Mg, (d) Cu e (e) Fe	41
Figura 3-1. Composições para um sistema aquoso bifásico formado por L64 + sulfato de sódio + água a 25 °C.....	48
Figura 3-2. Diagrama de fase retangular de um SAB formado por polímero e eletrólito.....	48
Figura 3-3. Estrutura do copolímero tribloco formado por (óxido de polietileno) – (óxido de polipropileno) – (óxido de polietileno).....	52
Figura 3-4. Formação das micelas no SAB	53
Figura 3-5. Efeito do pH e da [HDz] na %E de Zn (II), usando o sistema formado por L64+Na ₂ SO ₄ +H ₂ O [CLA = 41,83% (m/m)], onde as razões molares [HDz]/[Zn] são 0 (□), 1 (●), 3 (∇), 5(▲), 7 (○) e 10 (■).....	64
Figura 3-6. SAB em pH 3,0; 6,0 e 9,0 com ditizona na ausência (a) e na presença (b) de Zn(II)	66
Figura 3-7. SAB em meio pH=12 com ditizona na ausência do íon zinco (a), reagindo com íon zinco na interface (b) e complexada com zinco (c).....	67
Figura 3-8. Ditizonato de zinco	67
Figura 3-9. Efeito da natureza do eletrólito, do copolímero e da [HDz] na %E de Zn(II), onde as razões molares [HDz]/[Zn] são 0 (□), 1 (●), 3 (∇), 5(▲), 7 (○) e 10 (■).....	68

Figura 3-10. Efeito do CLA e da [HDz] na %E de Zn(II), utilizando o sistema formado por L64+sulfato de sódio+H ₂ O, onde as razões molares [HDz]/[Zn] são 0 (□), 1 (●), 3 (▽), 5(▲), 7 (○) e 10 (■)	70
Figura 3-11. Efeito da razão mássica M _{FS} /M _{FI} e da [HDz] na %E de Zn(II) utilizando o sistema formado por L64+sulfato de sódio+H ₂ O em pH=12 (CLA = 33,55% (m/m)), onde as razões molares [HDz]/[Zn] são 0 (□), 1 (●), 3 (▽), 5(▲), 7 (○) e 10 (■)	71
Figura 3-12. SAB com óleo lubrificante (a) vista frontal e (b) superior	71
Figura 3-13. Gráficos exploratórios da linearidade para (a) Zn(II) e (b) Ca(II)	72
Figura 3-14. Gráficos exploratórios dos resíduos da regressão da curva de calibração de (a) zinco (0,2 a 1,4 µg g ⁻¹) e (b) cálcio (0,8 a 4,0 µg g ⁻¹) em solvente, onde - - - = ±t _(1-α/2; n-2) S _{res}	73
Figura 3-15. Curvas de Calibração para (a) Zn(II) e (b) Ca(II)	74
Figura 3-16. Solução polimérica contendo apenas ditizona (HDz) e a mesma solução adicionada os metais Zn, Al, Pb, Cd, Ni, Mn, Co, Cu e Fe, em pH 12	76
Figura 3-17. SAB dos experimentos de seletividade, tubo A (SAB com óleo lubrificante), tubo B (SAB com óleo lubrificante e 2 µg g ⁻¹ dos metais), tubo C (SAB com óleo lubrificante e 10 µg g ⁻¹ dos metais) e tubo D (SAB com óleo lubrificante e 20 µg g ⁻¹ dos metais)	76
Figura 4-1. Arranjo simplificado para (a) espectrômetro de fluorescência de raios-X convencional e para o (b) TXRF	82
Figura 4-2. Espectros de Raios-X do (a) branco (xileno + Y) e da (b) amostra de teste interlaboratorial ASTM (LU-1209) em xileno	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-1. Aditivos e sua função nos óleos lubrificantes	5
Tabela 1-2. Metais e suas ocorrências em função do desgaste de componentes do motor	6
Tabela 2-1. Variáveis, níveis estabelecidos e matriz do planejamento fatorial fracionário 2^{4+1} utilizados na otimização do procedimento de digestão	25
Tabela 2-2. Programa de aquecimento para digestão de amostra de óleo lubrificante no forno de micro-ondas com cavidade	26
Tabela 2-3. Condições instrumentais empregadas nas determinações de Ca, Zn, Mg, Cu e Fe nos digeridos de óleos lubrificantes por FAAS (UFMG).....	28
Tabela 2-4. Condições instrumentais empregadas nas determinações de Ca, Zn e Mg nas amostras de óleos lubrificantes por FAAS (UFES).....	29
Tabela 2-5. Respostas médias ($\mu\text{g g}^{-1}$) dos experimentos realizados no planejamento fatorial fracionário 2^{4+1} para cálcio, zinco e magnésio	33
Tabela 2-6. Avaliação das premissas envolvidas no estudo da linearidade para as curvas analíticas de Ca, Zn, Mg, Cu e Fe	39
Tabela 2-7. Parâmetros de validação analíticas para Ca, Zn, Mg, Cu e Fe por FAAS empregando digestão assistida por radiação micro-ondas	42
Tabela 2-8. Estatísticas do teste F e teste- <i>t</i> para avaliação do efeito de matriz para Ca, Zn, Mg, Cu e Fe.....	43
Tabela 2-9. Concentrações de Ca, Zn, Mg, Cu e Fe ($\mu\text{g g}^{-1}$) em óleos lubrificantes novos e usados	44
Tabela 3-1. Revisão Bibliográfica da extração de Zn (II) por SAB	55
Tabela 3-2. Parâmetros Instrumentais utilizados na determinação de Zn(II) e Ca(II) por FAAS e ICP OES	57
Tabela 3-3. Composição em % (m/m) de copolímero (m_p) e sal (m_s) no sistema aquoso bifásico a 25 °C.....	60
Tabela 3-4. Estatísticas da análise de variância da regressão para a curva de calibração sem matriz para Zn(II) e Ca(II)	75
Tabela 3-5. Estatísticas do teste F e teste- <i>t</i> para avaliação do efeito de matriz para Zn(II) e Ca(II)	75
Tabela 3-6. Parâmetros de validação para Zn(II) e Ca(II).....	77
Tabela 3-7. Concentrações de Zn(II) e Ca(II) ($\mu\text{g g}^{-1}$) nas amostras de óleo lubrificante	78
Tabela 4-1. Recuperações para Ca, P, S e Zn nos experimentos de otimização para a amostra LU-1209 (média \pm desvio relativo, n=3).....	92
Tabela 4-2. Parâmetros de validação para amostra de teste interlaboratorial ASTM (LU-1209)	94

Tabela 4-3. Concentração de Ca, P, S e Zn (média \pm desvio padrão, mg L ⁻¹) nas amostras de óleo lubrificantes (n=3) utilizando a metodologia proposta (TXRF) para três solventes (xileno, querosene e hexano)	95
Tabela 5-1. Vantagens e destaques das metodologias propostas neste trabalho em relação às normas de referência e a literatura.....	97
Tabela 5-2. Concentrações dos elementos nas amostras de óleos lubrificantes obtidas neste trabalho .	99

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

%E – Porcentagem de extração

%(m/m) – Porcentagem Massa por Massa

AAS – Espectrometria de Absorção Atômica do inglês Atomic Absorption Spectrometry

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANOVA – Análise da Variância

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

AOAC – Association of Official Analytical Chemists

ASTM – American Society for Testing and Materials

CFI – Composição da fase inferior

CFS – Composição da fase superior

CHNS-O – Analisador elementar de Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio, Enxofre e Oxigênio

CLA – Comprimento da linha de amarração

CMC – Concentração micelar crítica

CMD – Concentração Média Determinada

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CPA – Plasma frio de oxigênio do inglês cool oxygen plasma

CV – Coeficiente de Variação

D_E – Coeficiente de Distribuição

DP – Desvio Padrão

DPR – Desvio Padrão Relativo

EDTA – Ácido etilenodiamino tetra-acético

EDXRF – Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva do inglês Energy Dispersive X-ray Fluorescence

EO – Unidade Monomérica de Óxido de Etileno

GFAAS – Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite

FAAS – Espectrometria de Absorção Atômica com Chama do inglês Flame Atomic Absorption Spectrometry

FI – Fase Inferior

FS – Fase Superior

ICP – Plasma Acoplado Indutivamente do inglês Inductively Coupled Plasma

ICP OES – Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente do inglês Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry

ICP-MS – Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente do inglês Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial

HDz – Ditzona

HR-CS FAAS – Espectrometria de Absorção Atômica com Chama de Alta Resolução com Fonte Contínua

LA – Linha de Amarração

LB – Linha Binodal

LD – Limite de Detecção

LLD – Limite de detecção do inglês lower limit of detection

LQ – Limite de Quantificação

LU-1209 – Amostra de referência de teste interlaboratorial ASTM

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

M_{fs}/M_{fi} – Razão Mássica entre a fase superior e inferior

MMQO – Método dos Mínimos Quadrados Ordinário

MMQP – Método dos Mínimos Quadrados Ponderais

MRC – Material de Referência Certificado

NCQP – Núcleo de competências químicas em petróleo

ON – Óleo Novo

OU – Óleo Usado

PAN – 1-(2-piridilazo)-2-naftol

Pc – Ponto crítico

PEG – Polietileno Glicol

PEO – Óxido de polietileno

PFA – Perfluoroalcóxi

PML – Programa de Monitoramento de Lubrificantes

PO – Unidade Monomérica de Óxido de Propileno

PPO – Óxido de polipropileno

PTFE – Politetraflouroetileno

SAB – Sistema(s) Aquoso(s) Bifásico(s)

TXRF – Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por reflexão total do inglês Total Reflection X-Ray Fluorescence

UFES – Univeridade Federal do Espírito Santo

UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais

WDXRF – Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Comprimento de Onda do inglês Wavelength-Dispersive X-ray Fluorescence

SUMÁRIO

Capítulo 1 - Introdução e Revisão Bibliográfica	1
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Óleo Lubrificante: Definições e classificações	3
2.1.1 Importância na Determinação elementar em óleos lubrificantes	4
2.1.2 Determinação de metais em óleos lubrificantes.....	7
2.2 Validação de Métodos Analíticos	9
Capítulo 2 - Desenvolvimento e Validação de Método de Digestão de Óleos Lubrificantes Assistida por Radiação Micro-ondas em Fornos com Cavidade para Determinação de Ca, Zn, Mg, Cu e Fe por FAAS	14
1 Introdução	14
2 Revisão Bibliográfica	14
2.1 Decomposição Assistida por Radiação Micro-ondas.....	14
2.2 Digestão de Óleos Lubrificantes	16
2.3 Digestão utilizando Ácidos Diluídos	19
2.4 Otimização de procedimentos analíticos utilizando planejamento de experimentos	20
3 Objetivos	22
4 Materiais e Métodos.....	23
4.1 Materiais, Reagentes e Soluções	23
4.2 Instrumentação Analítica	24
4.3 Coleta das amostras.....	24
4.4 Metodologia	24
4.4.1 Otimização da Digestão utilizando Planejamento de Experimentos	25
4.4.2 Procedimento otimizado de digestão de óleos lubrificantes por forno de micro-ondas com cavidade	27
4.4.3 Determinação Elementar dos Digeridos por FAAS	27
4.4.4 Quantificação dos teores de analitos em óleo lubrificante pela norma ASTM D4628 (2016).....	28
4.4.5 Validação	29
5 Resultados e Discussão	31
5.1 Otimização do procedimento de digestão assistido por radiação micro-ondas em forno com cavidade	31
5.1.1 Planejamento Fatorial Fracionário 2^{4-1}	31
5.2 Validação.....	36
5.2.1 Linearidade, Efeito de Matriz e Sensibilidade.....	36
5.2.2 Precisão	43
5.2.3 Limite de Detecção e Quantificação	43
5.2.4 Tendência e Recuperação	44
6 Conclusões	46

Capítulo 3 - Desenvolvimento e Validação de Sistema Aquoso Bifásico (SAB) para Determinação Simultânea de Zn e Ca em Óleos Lubrificantes Novos e Usados por FAAS ..	47
1 Introdução	47
2 Revisão Bibliográfica	47
2.1 Sistemas Aquosos Bifásicos: princípios e aplicação para metais	47
2.2 Copolímeros Tribloco: conceito e propriedades no SAB	52
2.3 Aplicações do SAB na extração de Zn (II) e Ca (II).....	53
3 Objetivos	56
4 Materiais e Métodos.....	56
4.1 Instrumentação Analítica	56
4.2 Materiais, Reagentes e Soluções	58
4.3 Coleta das amostras.....	59
4.4 Metodologia	59
4.4.1 Construção do Sistema Aquoso Bifásico.....	59
4.4.2 Extração de zinco e cálcio em amostras de óleo lubrificante usando SAB	60
4.4.3 Validação do SAB	61
5 Resultados e Discussão	63
5.1 Otimização do Método.....	63
5.1.1 Influência do Extrator	64
5.1.2 Influência do pH	66
5.1.3 Influência do Eletrólito	67
5.1.4 Influência do Copolímero	68
5.1.5 Efeito do Comprimento da Linha de Amarração (CLA)	69
5.1.6 Efeito da Razão Mássica entre as fases do SAB.....	70
5.2 Extração de Zn(II) e Ca(II) em óleo lubrificante utilizando SAB	71
5.3 Validação do Método	72
5.3.1 Linearidade e Sensibilidade	72
5.3.2 Seletividade (Efeito de Matriz).....	75
5.3.3 Limite de Detecção, Limite de Quantificação, Faixa de trabalho e Faixa linear	77
5.3.4 Precisão	77
5.3.5 Tendência e Recuperação	78
6 Conclusões	79
 Capítulo 4 - Desenvolvimento e Validação de Método Analítico para Quantificação de Ca, P, S e Zn em Amostras de Óleos Lubrificantes empregando Fluorescência de Raios-X por Reflexão Total (TXRF)	 81
1 Introdução	81
2 Revisão Bibliográfica	81
2.1 Fluorescência de Raios-X por Reflexão Total	82
2.2 Aplicações do TXRF na indústria do petróleo	83

2.3 Determinação elementar e padronização interna	86
3 Objetivos	87
4 Materiais e Métodos.....	88
4.1 Instrumentação	88
4.2 Materiais, Reagentes e Soluções	88
4.3 Material de referência e amostras	89
4.4 Otimização de métodos	89
4.5 Procedimento geral	89
4.6 Validação do método.....	89
4.7 Determinação de Ca, P, S e Zn em óleos lubrificantes novos e usados	90
5 Resultados e Discussão	90
5.1 Otimização de métodos	91
5.2 Validação.....	93
5.3 Quantificação de Ca, P, S e Zn em amostras de óleos lubrificantes novos e usados	94
6 Conclusões	96
Capítulo 5 – Considerações Finais	97
Referências Bibliográficas	101

Capítulo 1 – Introdução e Revisão Bibliográfica

1. Introdução

Diversas estratégias analíticas vêm sendo estudadas para a determinação de metais em matrizes complexas como os óleos lubrificantes. O monitoramento da concentração de metais nessas matrizes é de grande interesse econômico, pois fornece um indicativo do teor de elementos aditivos, incorporados ao óleo para melhorar a eficiência do motor, ou informações sobre possíveis contaminantes, provenientes do desgaste de componentes mecânicos (ZMOZINSKI et al., 2010; BRESSANI et al., 2006). Além disso, essa determinação pode ser utilizada para controle de qualidade, diagnóstico de motores, avaliação preventiva e avaliação de resíduos no óleo (HE et al., 2015; POUZAR et al. 2001).

Dentre as estratégias de pré-tratamento da amostra destacam-se a decomposição ácida assistida por radiação micro-ondas, a diluição direta com xileno ou querosene, ou a formação de emulsão óleo-água e microemulsão, já que a complexidade da matriz, a alta carga orgânica e a alta viscosidade desses óleos impõem sérias dificuldades na análise elementar direta (AUCÉLIO et al., 2007; ZHENG et al., 2014).

Óleos lubrificantes, de acordo com a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) (2015), são compostos pela mistura de óleo lubrificante básico (ou óleo base) e aditivos. O óleo base constitui mais de 75% da mistura, sendo considerado o componente de grande importância, devendo ser essencialmente isento de elementos metálicos. Fontes de elementos metálicos potencialmente presentes em óleos básicos incluem óleo bruto, resíduos do refino ou auxiliares do processamento, aditivos de lubrificantes, resíduos de corrosão ou metais provenientes de desgaste e que não foram removidos no processo de rerrefino (ANP, 2015; ASTM D6074, 2015).

Elementos como Fe, Ni, Sn, Cu e Cr podem ser provenientes do desgaste de componentes mecânicos, da presença de contaminantes no óleo ou da corrosão de peças do motor durante seu funcionamento. Elementos como Ca, Zn, Mg, P e S são incorporados ao óleo na forma de aditivos para aumentar a eficiência do motor, melhorar a cor, a viscosidade e o ponto de fluidez do óleo. (ZMOZINSKI et al., 2010; ANP, 2015; BRESSANI et al., 2006; NBR 14066, 2003; ASTM D4951, 2014; EKANEM et

al., 1997; SANCHEZ et al., 2013; FERREIRA e BARBEIRA, 2009; ZHENG et al., 2014).

No Brasil, desde 2006, a ANP controla a concentração dos aditivos por meio do Programa de Monitoramento dos Lubrificantes (PML), que tem como objetivo acompanhar sistematicamente a qualidade dos óleos lubrificantes para motores automotivos comercializados no país. Os ensaios realizados para avaliação da qualidade são: teores de elementos (Ca, Zn, Mg e P), viscosidade cinemática a 100 °C, viscosidade cinemática a 40 °C e índice de viscosidade (ANP, 2015).

A análise da concentração desses metais nos óleos lubrificantes fornece um indicativo dos teores de aditivos que são incorporados ao óleo, porém a Agência Nacional de Petróleo não estabelece em sua regulamentação um valor máximo ou mínimo para a concentração desses elementos, somente estabelece como ensaio obrigatório que os teores dos elementos químicos sejam declarados de acordo com a aditivação e os óleos básicos utilizados (ZMOZINSKI et al., 2010; ANP, 2015).

Os métodos normalizados indicados pela ANP (2015) para determinação de metais em óleo lubrificante empregam diferentes técnicas analíticas como a Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS) (NBR 14066, 2003; ASTM D4628, 2016), Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP OES) (ASTM D4951, 2014; ASTM D5185, 2013), Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Comprimento de Onda (WDXRF) (ASTM D6443, 2014; ASTM D4927, 2015) e Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDXRF) (ASTM D6481, 2014; ASTM D7751, 2016). Estes métodos utilizam como pré-tratamento das amostras a diluição direta com solventes orgânicos tóxicos, exigindo o uso de padrões organometálicos que possuem alto custo. Além disso, para algumas técnicas analíticas, o alto conteúdo orgânico pode produzir elevados níveis de ruído, oscilações do sinal de fundo e a redução da sensibilidade da determinação, afetando também o limite de detecção (GONÇALVES et al., 1998; HE et al., 2015; LEITE et al., 2015; TEKIE et al., 2015).

Neste trabalho foram desenvolvidas metodologias de preparo da amostra de óleos lubrificantes para determinação de metais. A primeira empregou a digestão ácida assistida por radiação micro-ondas em forno com cavidade para determinação elementar de Ca, Zn, Mg, Cu e Fe por FAAS, após utilização do planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} com ponto central para a otimização do procedimento. A segunda metodologia proposta foi a utilização de sistemas aquosos bifásicos (SAB), um método

ambientalmente seguro, simples e de baixo custo, para a quantificação de Zn e Ca por FAAS. Por fim, a terceira metodologia descreve a diluição com pequenas quantidades de óleo em solventes orgânicos e a utilização de padrão interno para determinação de Ca, P, Zn e S por TXRF (Fluorescência de Raio-X por Reflexão Total). As metodologias foram validadas e para verificação da acurácia dos métodos, as concentrações destes metais em óleos lubrificantes novos e usados foram comparadas com metodologias normalizadas ASTM D5185 (2013), que utiliza diluição em xileno e quantificação por ICP OES, e ASTM D4628 (2016), que utiliza diluição com querosene e quantificação por FAAS .

Os elementos estudados foram escolhidos por serem elementos utilizados para avaliação da qualidade do óleo. A determinação do teor de Ca, Mg, P e Zn é um ensaio exigido pela ANP e os outros analitos determinados, Cu e Fe, podem fornecer um diagnóstico do desgaste e corrosão de algumas peças do motor, como mencionado anteriormente.

Para descrição das metodologias propostas, este trabalho está estruturado em seis capítulos. O primeiro capítulo apresentará uma revisão bibliográfica relacionada às características da matriz e formas de preparo de amostra reportadas na literatura para a determinação de metais em óleos lubrificantes e validação de métodos. O estudo da arte, os objetivos, a metodologia, os resultados obtidos e as conclusões empregando a metodologia de digestão assistida por radiação micro-ondas em forno com cavidade serão abordados no segundo capítulo. Assim como, o desenvolvimento da metodologia por sistema aquoso bifásico, no terceiro capítulo. No quarto capítulo, será apresentada a terceira metodologia, utilizando TXRF. As considerações finais do trabalho serão apresentadas no quinto capítulo e no sexto e último capítulo, as referências utilizadas na construção desta tese.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Óleo Lubrificante: definição e classificações

Os óleos lubrificantes são essenciais para praticamente todo equipamento que trabalha com peças ou componentes em movimento, em especial motores de automóveis e máquinas industriais. Este fluido é utilizado para evitar desgaste, reduzir o atrito das partes móveis minimizando a geração de calor e a formação de partículas de

desgaste, aumentar a vedação de componentes da máquina contra intrusão de pó, sujeira e água. Além disso, aumenta a vida útil do motor e a segurança de operação, formando uma fina película que impede o contato direto entre as duas superfícies (CONAMA, 2005; FERREIRA, 2008; PETROBRAS, 2015; TEKIE, 2013).

Os óleos lubrificantes são constituídos principalmente por compostos parafínicos, naftênicos e, em menor extensão, por hidrocarbonetos aromáticos (AUCÉLIO et al., 2007). A ANP estabelece por meio da Portaria N° 125 (ANP, 2015), as seguintes classificações para óleo lubrificante:

- óleo lubrificante básico: principal constituinte do óleo lubrificante acabado, podendo ser de origem mineral (derivado do petróleo) ou sintético (derivado de vegetal ou de síntese química);

- óleo lubrificante acabado: produto formulado a partir de óleo lubrificante básico, podendo conter aditivos;

- óleo lubrificante 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 lubrificante de rerrefino: produto obtido do 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.

2.1.1 Importância na determinação elementar em óleos lubrificantes

Os aditivos são incorporados ao óleo lubrificante acabado e, por definição, são substâncias que atuam para melhorar a capacidade de lubrificação e as propriedades do óleo básico, tais como:

- detergência (sulfonatos, fosfonatos e/ou tiofosfonatos, fenatos, salicilatos, álcool substituído e compostos que contenham cálcio e magnésio);

- dispersão (copolímeros contendo éster carboxilato com funções polares adicionais, polímeros de hidrocarbonetos, alquenil succinimidas, amidas, poliamidas, ésteres, poliésteres, sais de aminas, ácidos orgânicos);

- propriedades antioxidantes (sulfetos, dissulfetos, sulfóxidos, fosfitos, aminas, fenóis e ditiofosfatos de zinco), propriedades anticorrosivas (diorgano-ditiofosfatos de zinco, dicarbamatos de zinco, dipentano sulfurados, terpenos fosfo-sulfurados);

- índice de viscosidade (poliisobutenos, polialquilmecrilatos, copolímeros de vinilacetato, poliacrilatos, poliestireno alcoilados);

- agentes de extrema pressão (compostos orgânicos contendo oxigênio, enxofre, cloro, fósforo, chumbo e misturas de cloro e enxofre) (SHELL, 2015; FERREIRA, 2008; ZMOZINSKI et al., 2010; MELO e SOUZA, 2015).

Na Tabela 1-1 são apresentados os aditivos e sua função nos óleos lubrificantes. A dosagem adequada e a tecnologia do aditivo utilizado na formulação do óleo lubrificante estão intrinsecamente relacionadas ao seu nível de desempenho (ANP, 2015). Esta melhoria depende da quantidade do aditivo introduzida, portanto esses valores devem ser estritamente controlados (AUCÉLIO et al., 2007).

Tabela 1-1. Aditivos e suas funções nos óleos lubrificantes (NADKARNI, 2010).

Elemento	Função
B	Agente anti-desgaste, anti-oxidante, graxas, fluidos de freio
Ba	Inibidor de detergentes, de corrosão e de ferrugem, fluido de transmissão automática, graxas
Ca	Inibidores de detergentes, dispersantes
Cd	Óleos para turbinas a vapor
Cr	Aditivo graxa
Hg	Bactericida em emulsões de óleo
Mg	Inibidores de detergentes
Mo	Graxas, aditivos de extrema pressão
Ni	Agentes antidesgaste, redução de depósitos de carbono, melhoria da lubrificação e combustão
P	Detergentes, agente anti-ferrugem
Pb	Aditivo de extrema pressão, graxas, óleos de transmissão
S	Inibidor de oxidação
Sb	Antidesgaste, extrema pressão, antioxidante
Se	Oxidação e inibidores de corrosão de rolamentos
Si	Inibidores de espuma
Sn	Aditivos anti-fissuras, desativadores de metal
Zn	Antioxidante, inibidores de corrosão, anti-desgaste, detergentes, aditivos de extrema pressão

Em contrapartida, em óleos lubrificantes usados, a presença de metais está associada ao desgaste dos componentes mecânicos, contaminação ou corrosão de peças do motor, dentre outros. A Tabela 1-2 resume os metais típicos de um processo de desgaste e o tipo de desgaste ocasionado no motor.

O óleo lubrificante usado ou contaminado é um resíduo perigoso, rico em metais tóxicos, ácidos orgânicos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e dioximas

(CONAMA, 2005), que quando descartado ilegalmente ou inadequadamente pode contaminar águas superficiais, águas subterrâneas, solo, além da atmosfera, se for queimado sem nenhum pré-tratamento (HASSANAIN et al., 2016). Por outro lado, caso este óleo seja submetido a um processo de rerrefino, pode representar uma fonte alternativa de óleo lubrificante básico, que geralmente é obtido de petróleos importados. Logo, a reciclagem deste resíduo é recomendada no art. 3º da Resolução CONAMA nº362/2005¹, por ter importância tanto ambiental, reduzindo impactos ao meio ambiente, como econômica, reduzindo o custo e a quantidade de petróleo a ser destilado, preservando assim, recursos de grande valor (HASSANAIN et al., 2016).

Tabela 1-2. Elementos e suas ocorrências em função de desgaste dos componentes do motor (NADKARNI, 2010; ASTM D5185, 2013; ZMOZINSKI et al., 2010).

Elementos	Presença em função do desgaste
Ag	Peças que prendem o pistão a biela
Al	Desgaste de pistão e rolamentos, hastes, refrigerador de ar, carcaças de bombas, fundição de peças de engrenagens
B	Furos no sistema de resfriamento
Cd	Rolamentos
Cr	Desgaste de anéis, furos no sistema de resfriamento
Cu	Desgaste em buchas, injetores, arruelas de pressão, guias de válvulas, bielas, anéis de pistão, rolamentos, caixas de rolamentos
Fe	Desgaste do bloco do motor, cilindro, engrenagens, camisas de cilindro, guias de válvulas, pinos de pulso, anéis, bomba de óleo, rolamentos de esferas e de rolos, ferrugem
Mg	Caixas de câmbio de motores de aeronaves
Mo	Desgaste em ligas de rolamento e em radiadores de óleo, anéis de pistão
Na	Furos no sistema de resfriamento
Ni	Rolamentos, válvulas
Pb	Rolamentos, anéis de segmentos
Sb	Mancais do virabrequim
Si	Contaminação por poeira de filtro de ar condicionado inadequado, materiais de vedação
Sn	Rolamentos e revestimentos de bielas e pistões de ferro
Ti	Vários componentes de liga de Ti em motores de aeronaves
W	Rolamentos
Zn	Selos de neoprene, tubulação galvanizada

A determinação de elementos em óleos lubrificantes usados fornece um diagnóstico do perfil de desgaste das peças dentro do motor e revela se ocorreu desgaste anormal de

¹ “Art. 3º. Todo óleo lubrificante usado ou contaminado coletado deverá ser destinado à reciclagem por meio do processo de rerrefino.”

determinado componente do motor (SABA e EISENTRAUT, 1979; AUCÉLIO et al., 2007).

2.1.2 Determinação de metais em óleos lubrificantes

Aucélio e colaboradores (2007) reportaram que a maioria dos trabalhos encontrados na literatura utilizam técnicas baseadas em espectrometria atômica para a determinação de metais em óleos lubrificantes. Para este fim, o óleo lubrificante necessita de um tratamento mínimo para ser introduzido nos atomizadores, pois como mencionado, é uma matriz complexa, com alta carga orgânica e viscosidade.

Como citado anteriormente, algumas normas da American Standard of Testing Materials (ASTM) e da Associação de Normas Técnicas (ABNT), empregam diferentes técnicas analíticas para determinação de elementos em óleos lubrificantes novos e usados, utilizando como preparo de amostra a diluição da matriz em solventes orgânicos.

Este procedimento de preparo de amostra é muito atrativo, pois é rápido, simples, preciso, de pouca manipulação da amostra, além de oferecer baixa possibilidade de contaminação, sendo muito utilizada na rotina de laboratórios dedicados à análise de combustíveis, atendendo normas internacionais de análise de petróleos e derivados (TEKIE et al., 2015; SANCHEZ et al., 2013; LEITE et al., 2015).

Por outro lado, este procedimento aumenta o conteúdo orgânico da solução, uma limitação para as técnicas baseadas na formação de plasmas indutivamente acoplados (ICP), podendo produzir elevados níveis de ruído, oscilações do sinal de fundo e a redução da sensibilidade da medida. Este tipo de procedimento também requer necessariamente a utilização de soluções de calibração organometálicas, que possuem alto custo e são menos estáveis que os padrões inorgânicos. Além disso, estes padrões podem mudar rapidamente de concentração, em função da evaporação do solvente e/ou da absorção da substância nas paredes do recipiente de armazenamento, resultando em erros analíticos (AMORIM et al., 2007; GONÇALVES et al., 1998; TEKIE et al., 2015; LEITE et al., 2015; AUCÉLIO et al., 2007). Os solventes usados mais frequentemente são o xileno (BROWN, 1983; SOUZA, 2011) e querosene (NHAM e BOMBELKA, 1991; JANSEN et al., 1992; VAHAOJA et al., 2005). Além do que foi descrito, em óleos usados pode ocorrer também problemas com relação à presença de partículas metálicas, decorrentes do desgaste físico do motor, que não são dissolvidas por

solventes orgânicos e podem interferir na análise devido ao seu tamanho e à heterogeneidade da amostra (AUCÉLIO et al., 2007).

A etapa de preparo de amostra é uma etapa crítica na qual vários fatores importantes devem ser considerados, tais como a natureza da amostra, a técnica analítica a ser empregada, a concentração do analito, o número de amostras e as faixas de trabalho. Além disso, deve-se priorizar a precisão e veracidade dos resultados, usar menores quantidades de reagentes, e também reduzir o custo e o tempo de análise, com mínima geração de resíduo e evitando contaminação da amostra. (ZMOZINSKI et al., 2010; AMORIM et al., 2007; SANCHEZ et al., 2013).

Assim, vários procedimentos de pré-tratamento da amostra, além da diluição direta, vêm sendo estudados para redução e/ou eliminação da matriz, dentre eles, destacam-se a decomposição em sistema aberto ou digestão assistida por micro-ondas e a formação de emulsão ou micro-emulsão (ROCHA et al., 2009; AUCÉLIO et al., 2007; LEITE et al., 2015).

A amostra de óleo pode ser modificada pela formação de uma emulsão ou micro-emulsão, na qual a amostra é convertida em microgotículas, com o auxílio de um agente tensoativo. Estas gotículas ficam dispersas de forma homogênea na fase aquosa, e então, a solução se comporta de forma semelhante a uma solução aquosa, reduzindo a viscosidade do óleo, a carga orgânica do sistema e eliminando a necessidade de destruição da matéria orgânica ou da utilização de grandes quantidades de solvente orgânico. Com isso, é possível a utilização de padrões inorgânicos aquosos na preparação das soluções das curvas de calibração, minimizando o custo da análise e possibilitando a introdução direta da emulsão ou micro-emulsão no queimador (AMORIM et al., 2007; GONÇALVES et al., 1998; RESTA et al., 2008; TEKIE et al., 2015; LEITE et al., 2015).

No entanto, é normalmente necessário garantir a homogeneidade e estabilidade das emulsões (RESTA et al., 2008; TEKIE et al., 2015). Além disso, o uso de solventes orgânicos e de algumas composições de emulsões óleo-água utilizadas em um ICP, exigem modificações em alguns parâmetros do equipamento, de forma a maximizar a combustão de carbono, reduzindo os sinais de fundo, o efeito de matriz e flutuações no sinal analítico (AMORIM et al., 2007; SOUZA et al., 2004).

Alternativamente, a digestão ácida é um procedimento que reduz ou elimina a matriz orgânica, fazendo com que o metal seja convertido em espécies inorgânicas simples e solúveis em água. Isto permite o uso de padrões inorgânicos em solução aquosa para a

calibração do equipamento, tornando o procedimento de calibração mais simples (AMORIM et al., 2007; AUCÉLIO et al., 2007; RESTA et al., 2008; LEITE et al., 2015).

2.2 Validação de Métodos Analíticos

Conforme descrito por Ribeiro e colaboradores (2008), “o bom desempenho de qualquer técnica analítica depende crucialmente de dois parâmetros: a qualidade das medidas instrumentais e a confiabilidade estatística dos cálculos envolvidos no seu processamento”. O resultado de uma medição é sempre usado para dar suporte a tomadas de decisão, seja ela a conformidade de um produto ou serviço a alguma especificação, ao requisito de alguma norma nacional ou internacional ou à obediência a alguma lei, dentre outros (MAPA, 2011).

Uma forma de garantir que os requisitos de um método para uma dada aplicação ou seu desempenho sejam atendidos para operações de rotina é aplicando-se a validação (INMETRO, 2016; RIBEIRO et al., 2008).

Vários guias podem ser utilizados para auxiliar na validação de métodos, visando garantir a qualidade metrológica dos resultados analíticos, conferindo-lhes rastreabilidade, comparabilidade e confiabilidade (MAPA, 2011, SOUZA e JUNQUEIRA, 2005).

O processo de validação de um método deve estar documentado e devem ser realizados estudos para determinação de alguns parâmetros de desempenho (INMETRO, 2016; SOUZA, 2007). Os parâmetros de validação, ou também chamados figuras de mérito, incluem: seletividade, linearidade, faixa de trabalho e faixa linear, sensibilidade, limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), precisão (repetibilidade, precisão intermediária, reprodutibilidade), tendência/recuperação e robustez (INMETRO, 2016; MAPA, 2011; RIBEIRO et al., 2008; SOUZA et al., 2013; SOUZA, 2007). Porém, a extensão do processo de validação e a escolha dos parâmetros a serem avaliadas dependem das condições do método e do tipo de ensaio, logo nem todos são aplicáveis (SOUZA e JUNQUEIRA, 2005; RIBEIRO et al., 2008; INMETRO, 2016). Além disso, segundo o guia do INMETRO (2016) o parâmetro robustez é opcional.

A linearidade é definida como sendo a capacidade ou habilidade de um método analítico produzir resultados que sejam diretamente proporcionais à concentração do

analito na amostra, em uma dada faixa de concentração (INMETRO, 2016; MAPA, 2011).

A equação matemática que descreve esta proporcionalidade entre o sinal analítico, denominada variável dependente y , e sua concentração, denominada variável independente x , é a equação da curva de calibração ou curva analítica, Equação 1-1, que é normalmente ajustada pelo método dos mínimos quadrados ordinários (RIBEIRO et al., 2008, INMETRO, 2016).

$$y = ax + b + e_i \quad (1-1)$$

onde a e b são os parâmetros estimados da equação (coeficiente angular e linear, respectivamente) e e_i o resíduo da regressão (SOUZA, 2007).

Além da inspeção visual do gráfico do sinal analítico pela sua concentração, o coeficiente de correlação linear é frequentemente utilizado para indicar se a reta gerada na Equação 1-1 é adequada como modelo matemático (INMETRO, 2016). Entretanto, somente este valor não é suficiente para garantir o ajuste linear da curva de calibração (RIBEIRO et al., 2008; INMETRO, 2016), já que bons coeficientes de correlação podem ser obtidos de modelos de calibração com altos resíduos de sinal analítico ou com pontos mal distribuídos ao longo da curva (RIBEIRO et al., 2008).

No intuito de superar esta limitação da avaliação da curva de calibração, o INMETRO (2016) solicita que seja verificada a ausência de valores discrepantes em cada nível de concentração, utilizando o teste de Grubbs (GRUBBS, 1969) ou de resíduos Jackknife (SOUZA e JUNQUEIRA, 2005), e a homoscedasticidade dos dados, utilizando o teste de Cochran ou o teste de Levene (SOUZA e JUNQUEIRA, 2005) ou ainda o teste de Brown-Forsythe (Levene modificado) (SOUZA e JUNQUEIRA, 2005), antes de realizar a regressão linear.

Souza e Junqueira (2005) sugerem ainda uma análise mais detalhada dos resíduos, além da exclusão de valores extremos, e da homoscedasticidade, empregando mais dois testes estatísticos, o teste de Ryan-Joiner e o teste de Durbin-Watson (SOUZA e JUNQUEIRA, 2005), para a avaliação da normalidade e o da independência dos resíduos, respectivamente. Ribeiro e colaboradores (2008) e o Guia do INMETRO (2016) também sugerem uma inspeção visual do gráfico para detectar problemas de falta de ajuste da curva, presença de amostras atípicas, variâncias não constantes

(heterocedasticidade), correlação entre os erros ou ainda se os resíduos estão adequados ao modelo. Os gráficos da Figura 1-1 exemplificam as situações descritas acima.

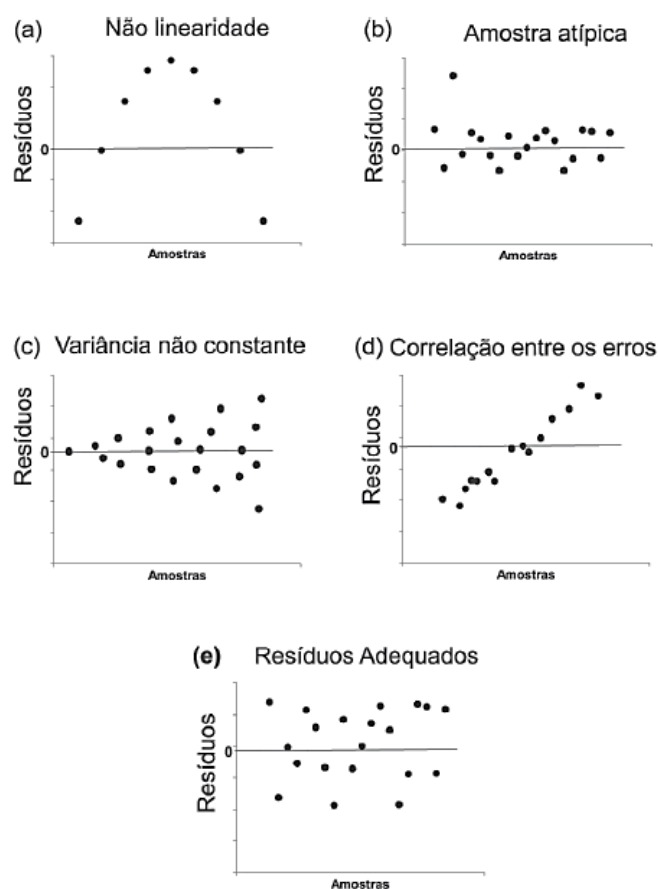


Figura 1-1. Gráfico dos resíduos mostrando (a) desvios da linearidade, (b) amostras atípicas, (c) heterocedasticidade, (d) erros correlacionados e (e) resíduos com homocedasticidade e normalmente distribuídos (RIBEIRO et al., 2008).

Uma última alternativa recomendada é a realização da análise de variância (ANOVA) da regressão (INMETRO, 2016). Todos os testes estatísticos descritos anteriormente para avaliação das premissas da linearidade da curva de calibração estão descritos de forma abrangente em Souza (2007).

Porém, existem procedimentos analíticos nos quais a linearidade não é demonstrada mesmo após as verificações discutidas anteriormente. Neste caso, o INMETRO (2016) recomenda que a resposta analítica seja descrita por outra função, que seja capaz de modelar a concentração do analito na amostra, mesmo que não a linear, como, por exemplo, um polinômio de segundo grau.

A seletividade fornece a capacidade um procedimento analítico em determinar um ou mais analitos em misturas ou matrizes sem que outros componentes de comportamento

semelhante interfiram no desempenho da medição, aumentando ou reduzindo o sinal e afetando a magnitude da concentração (INMETRO, 2016; SOUZA, 2014; TEIXEIRA, 2014). As formas de avaliação da seletividade são o estudo de interferentes, que é a capacidade de identificação do analito de interesse na presença de interferentes, ou o estudo do efeito de matriz, que pode envolver ensaios com padrões ou materiais de referência, amostras com e sem o analito (INMETRO, 2016; TEIXEIRA, 2014).

A sensibilidade do método é um parâmetro que demonstra a variação da resposta em função da concentração do analito. Para uma curva analítica este parâmetro é expresso como a inclinação da reta de regressão (INMETRO, 2016).

O limite de detecção (LD) é definido pelo Guia do INMETRO (2016) como a concentração mínima de uma substância que pode ser detectada e o limite de quantificação (LQ) é definido como a menor concentração do analito que pode ser determinada com um nível aceitável de exatidão e precisão.

O termo precisão avalia a dispersão de resultados entre ensaios independentes em torno da média, em condições definidas, e é comumente determinada por meio da repetibilidade, precisão intermediária e reprodutibilidade, sendo normalmente expressa pelo desvio padrão relativo (DPR) também conhecido como coeficiente de variação (CV), Equação 1-2 (INMETRO, 2016; TEIXEIRA, 2014; SOUZA, 2014).

$$CV (\%) = DPR = \frac{DP}{CMD} \times 100 \quad (1-2)$$

onde DP é o desvio padrão e CMD é a concentração média determinada.

A veracidade, numericamente calculada através da tendência/recuperação, reflete a proximidade entre o valor medido e o valor de referência considerado verdadeiro, ou seja, expressa a recuperação analítica. Os ensaios utilizados para avaliar a tendência envolvem procedimentos utilizando materiais de referência certificados (MRC), participações em estudos de comparações interlaboratoriais e realização de ensaios de recuperação. Utiliza-se para cálculo da tendência a Equação 1-3, nos dois primeiros tipos de ensaios e a Equação 1-4, para o último tipo de ensaio (INMETRO, 2016; RIBEIRO et al., 2008).

$$Tendência = \frac{valor\ medido}{valor\ de\ referência} \times 100 \quad (1-3)$$

$$Tendência (Recuperação) = \left(\frac{C_1 - C_2}{C_3} \right) \times 100 \quad (1-4)$$

sendo C_1 a concentração do analito na amostra fortificada, C_2 a concentração do analito na amostra não fortificada e C_3 a concentração esperada para o analito devido à fortificação.

O Guia do INMETRO (2016) descreve que a veracidade do método também pode ser avaliada comparando os resultados obtidos entre o método a ser validado e o método de referência validado utilizando testes de hipóteses (teste F e teste- t).

Então, um método validado, por meio dos estudos experimentais das figuras de mérito citadas, garante confiabilidade dos resultados e que o mesmo atenda os requisitos específicos da aplicação analítica pretendida (INMETRO, 2016).

Capítulo 2 – Desenvolvimento e Validação de Método de Digestão de Óleos Lubrificantes Assistida por Radiação Micro-ondas em Fornos com Cavidade para Determinação de Ca, Zn, Mg, Cu e Fe por FAAS.

1. Introdução

Neste capítulo será apresentada o desenvolvimento e a validação da metodologia de digestão assistida por radiação micro-ondas que utilizou pela primeira vez ácidos mais diluídos para quantificação de Ca, Zn, Mg, Cu e Fe em óleos lubrificantes. Além disso, neste procedimento foram reduzidos o tempo de digestão e consumo de reagentes se comparado com os procedimentos descrito na metodologia normalizada e na literatura. Para isso, foi empregado um planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} com ponto central para a otimização do procedimento de digestão, verificando dentre os parâmetros mistura ácida, massa da amostra, tempo de pré-digestão e tempo de digestão, quais eram estatisticamente significativos propondo um método mais rápido e com menor consumo de reagentes comparado com a literatura. A resposta ao planejamento foi obtida após determinação de Ca, Zn e Mg nos digeridos, utilizando-se a espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS), de menor custo operacional se comparada a outras técnicas espectrométricas. Posteriormente, essa metodologia foi validada e para verificação da veracidade e precisão do método, as concentrações obtidas de Ca, Zn e Mg em óleos lubrificantes novos e usados foram comparadas com a metodologia normalizada ASTM D4628 (2016), que utiliza diluição com querosene. Além disso, essa mesma metodologia foi também validada para os elementos Cu e Fe, eu são metais de desgaste em óleos usados.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Decomposição Assistida por Radiação Micro-ondas

A radiação micro-ondas para decomposição de amostras foi utilizada pela primeira vez em 1975, sendo observada uma considerável redução do tempo em relação aos procedimentos convencionais, com chapas e blocos digestores. Porém, ela foi pouco

aplicada até o final da década de 80 e somente em meados da década de 90 o número e a diversidade de aplicações da radiação micro-ondas nos diferentes ramos da química cresceu exponencialmente (KRUG e ROCHA, 2016).

Atualmente, essa radiação é amplamente empregada, buscando-se a diminuição do tempo de digestão, segurança, redução da contaminação do ambiente e da quantidade reagentes, levando a procedimentos com menor geração de resíduos (BRESSANI, 2005).

As micro-ondas são radiações eletromagnéticas não ionizantes que compreendem uma faixa de frequência que varia de 300 a 3000 MHz. O aquecimento se dá por dois fenômenos: a migração iônica e a rotação de dipolos, sendo a primeira devido a interação do campo eletromagnético oscilante das micro-ondas com íons dissolvidos e a segunda com o alinhamento das moléculas polares, devido a seu momento de dipolo permanente ou induzido, em solução. Nas decomposições assistidas por radiação micro-ondas, o material absorve radiação convertendo-a em energia térmica (calor) com o consequente aquecimento. O aquecimento ocorre de dentro para fora por ser resultado da interação da onda eletromagnética com espécies presentes no meio de propagação, sendo, portanto, um aquecimento direto e rápido (KRUG e ROCHA, 2016; BRESSANI, 2005; TEIXEIRA, 2014).

A digestão assistida por radiação micro-ondas pode ser realizada em dois tipos de fornos: com radiação focalizada, nas quais as decomposições acontecem, geralmente, em frascos sob pressão atmosférica – normalmente denominados de “frascos abertos” – com a utilização de condensadores resfriados a ar ou água; ou com cavidade, em frascos fechados, que geralmente são operados sob altas pressões e temperaturas (BRESSANI et al., 2006; SANTELLI et al., 2006; KRUG e ROCHA, 2016).

Sistemas de decomposição de amostras que empregam as chamadas micro-ondas com radiação focalizada, por operarem sob pressão atmosférica, têm como vantagem a adição de reagentes em qualquer estágio do processo e a possibilidade da utilização de elevadas massas de amostras. Entretanto, como desvantagem pode ocorrer perdas de analitos voláteis (KRUG e ROCHA, 2016; BRESSANI et al., 2006; RESTA et al., 2008; ZMOZINSKI et al., 2010).

O uso de recipientes fechados para decomposições assistidas por radiação micro-ondas tem se mostrado como um processo rápido, eficiente e seguro, sendo recomendado nos casos onde o efeito da alta temperatura e pressão é primordial para digestão de amostras de difícil decomposição, como óleos lubrificantes, ou em casos

onde se pretende determinar componentes voláteis, presentes na amostra ou formadas durante a decomposição. Suas vantagens em relação a sistemas abertos são (KRUG e ROCHA, 2016; ASTM D7876, 2013):

- maior eficiência na decomposição em função das altas temperaturas,
- risco reduzido de contaminações devido ao fechamento dos frascos reacionais e de perdas por volatilização,
- redução do número e da quantidade de reagentes necessários para a digestão das amostras.

Entretanto, como citado anteriormente, o sistema fica limitado a digestões de menores massas de amostras, uma vez que maiores massas podem elevar a pressão interna do frasco, levando ao seu rompimento (KRUG e ROCHA, 2016; BRESSANI et al., 2006).

2.2 Digestão de Óleos Lubrificantes

A digestão assistida por radiação micro-ondas, como pré-tratamento de óleos lubrificantes na quantificação de metais, foi investigada por vários autores, sendo observadas vantagens em relação à diluição com solventes orgânicos. Dentre elas, destacam-se a possibilidade do preparo das soluções de referência em meio aquoso utilizando padrões inorgânicos, diminuindo o custo do procedimento; a redução no consumo de reagentes, gerando poucos resíduos e de menor toxicidade (BRESSANI, 2005; COSTA et al., 2005; ASTM D7876, 2013).

A American Society for Testing and Materials (ASTM) possui um método normalizado de decomposição de produtos de petróleo e lubrificantes assistido por radiação micro-ondas para determinação elementar por espectrometria atômica. Resumidamente, o óleo lubrificante é digerido com um ácido mineral concentrado apropriado em frascos fechados ou abertos. As soluções ácidas diluídas são analisadas utilizando espectrometria de absorção atômica (AAS) ou ICP OES, com subsequente comparação das intensidades da absorvância ou emissão de elementos na amostra teste com padrões de calibração (ASTM D7876, 2013).

Esse método preconiza que as condições ótimas para a digestão assistida por radiação micro-ondas dependem da massa da amostra, da composição e do volume de reagentes da mistura ácida e do sistema de micro-ondas utilizado. Estabelece que em frascos abertos seja adicionado 1 g de amostra e aproximadamente 10 mL de ácido

nítrico com uma duração da digestão de 1 h, enquanto que, para frascos fechados seja adicionado entre 0,1 e 1 g de amostra e aproximadamente 4 mL (ou o mínimo recomendado pelo fabricante) do ácido mineral apropriado com um programa de digestão com duração de 30 min (ASTM D7876, 2013).

Sanz-Segundo et al. (1999) propuseram uma metodologia de digestão de 1 g de óleo lubrificante usado empregando um volume total de 20 mL de ácido nítrico e 5 mL de peróxido de hidrogênio em um programa de forno de quatro estágios de aquecimento com tempo total de 110 min. Ferro, cobre, cromo e chumbo foram determinados por FAAS. Os limites de detecção foram de 0,1 mg g⁻¹ para o Fe e Cr e 0,05 mg g⁻¹ de Cu e Pb. Diferentes tipos de óleos lubrificantes usados fornecidos por uma empresa de petróleo foram analisados, provando a adequação do procedimento proposto.

Pouzar et al. (2001) determinaram metais comuns de desgaste de motor (Fe, Cr, Cu, Zn e Pb) em amostras de óleos lubrificantes por espectroscopia de fluorescência de raios-X com comprimento de onda dispersivo. Aproximadamente 300 mg das amostras foram pesadas diretamente no frasco de politetrafluoretileno (PTFE) e digeridas com 7 mL de ácido nítrico concentrado em forno de micro-ondas com cavidade. O programa de aquecimento continha 4 etapas com tempo total de 37 min. O procedimento proporcionou bons resultados se comparados com os obtidos por ICP OES, utilizado como método de referência.

Bressani (2005) desenvolveu um procedimento de digestão baseado na adição gradual, utilizando sistema mecanizado, de 600 mg de óleo lubrificante sobre 10 mL de H₂SO₄ aquecido, visando análise elementar por ICP OES. Os digeridos obtidos foram avaliados segundo a acidez e o teor de carbono residual, apresentando valores adequados. Os teores de Ca, Mg, P e Zn foram concordantes com os teores certificados para um nível de confiança de 95%.

Em 2006, Bressani et al. discutiram que a aplicabilidade do procedimento proposto acima apresentava como limitante a viscosidade da amostra. Os autores propuseram outra metodologia, na qual amostras de óleos lubrificantes com elevada viscosidade foram previamente encapsuladas e adicionadas manualmente ao reagente ácido aquecido em forno de micro-ondas com radiação focalizada. O procedimento foi aplicado para a determinação de Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, P, Pb, Si, Sn, Sr, V, W e Zn no óleo lubrificante por ICP OES. Os valores determinados para Ca, Mg, P e Zn em óleo lubrificante foram concordantes com os teores certificados em um nível de confiança de 95%.

Em um trabalho realizado em 2005, Costa et al. propuseram a utilização de um planejamento fatorial completo para a otimização da digestão de amostras de óleo lubrificante com a mistura ácido nítrico concentrado e peróxido de hidrogênio em forno de micro-ondas com cavidade, utilizando o teor de carbono residual e a acidez final das soluções como respostas do planejamento. Cálcio, Cu, Mg, P, S e Zn foram determinados nos digeridos ácidos e a veracidade foi checada utilizando-se um material de referência certificado, obtendo-se resultados concordantes a um nível de confiança de 95%.

Uma alternativa que tem se mostrado eficiente no preparo de amostras orgânicas assistidas por radiação micro-ondas é a utilização do ácido nítrico diluído (GONZALEZ et al., 2009; ARAÚJO et al., 2002). Entretanto, na literatura são escassos os estudos para óleos lubrificantes, possivelmente por ser, como descrito por Bressani et al. (2006), uma matriz de difícil digestão por apresentar alta viscosidade e longas cadeias de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos.

Amorim Filho e Gomes Neto (2009) avaliaram a digestão assistida por radiação micro-ondas e emulsão óleo-em-água formada com querosene, como procedimentos de pré-tratamento de amostra para determinação de Al, Ba, Mo, Si e V em óleo lubrificante utilizando a técnica de absorção atômica por chama de alta resolução com fonte contínua (HR-CS FAAS). Aproximadamente 0,2 g de óleo foram pesados em vasos de quartzo, ao qual foram adicionados 2,0 mL de HNO₃ 70% (v/v) + 2,0 mL H₂O₂ 30% (m/m) + 2,0 mL de água deionizada. Os frascos foram fechados e levados ao forno micro-ondas com cavidade, em um programa de digestão com três etapas de aquecimento, com tempo total de 50 min, seguido de uma etapa de resfriamento de 15 min. Após resfriamento, fez-se adição de KCl aos digeridos e o volume final foi ajustado para 25,0 mL com água deionizada. O processo de decomposição ácida foi eficiente na determinação de Al, Ba, Mo, Si e V.

Amais et al. (2014) desenvolveram um procedimento para determinação de P, S e Si em biodiesel, diesel e óleo lubrificante por ICP-MS/MS. Materiais de referência certificados foram digeridos utilizando-se um forno de micro-ondas com cavidade. Alíquotas de 0,25 g de amostra foram pesadas diretamente nos vasos de digestão de perfluoralcóxi (PFA) e 2,5 mL de HNO₃ concentrado foram adicionados a cada frasco. Após 30 min de pré-digestão à temperatura ambiente, 2,5 mL de água ultrapura foram adicionadas à mistura. Um período de 30 min de pré-digestão adicional sem qualquer aquecimento externo foi realizado e 3,0 ml de H₂O₂ 30% m/m foram adicionados a cada

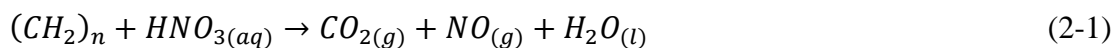
vaso de digestão. Os frascos foram levados ao forno de micro-ondas com o programa de aquecimento contendo cinco etapas, com tempo total de 19 min. Os frascos de digestão foram deixados à temperatura ambiente para esfriar e, em seguida, o volume de cada solução foi ajustado para 13,0 mL com água ultrapura. Não foram observadas diferenças significativas entre os valores certificados e os obtidos utilizando ICP-MS/MS a um nível de confiança de 95%.

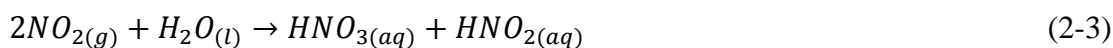
Outros trabalhos são encontrados na literatura sobre a utilização da radiação micro-ondas para a digestão de óleos lubrificantes, entretanto, sua utilização é somente para comparação com métodos de preparo de amostra propostos, como por exemplo, o trabalho de Tekie et al. (2015) e de He et al. (2015).

2.3 Digestão utilizando Ácidos Diluídos

Na decomposição de amostras empregando radiação micro-ondas, o tipo e a concentração do ácido utilizado são parâmetros relevantes a serem estudados, seja por segurança, para promover decomposições eficientes, desenvolver métodos cada vez mais limpos e ambientalmente adequados ou para entender melhor o processo de digestão (KRUG e ROCHA, 2016; ARAÚJO et al., 2002; ASTM D7876, 2013). Os agentes oxidantes mais utilizados para digestão de amostras são os ácidos nítrico, sulfúrico e o peróxido de hidrogênio, sendo que o primeiro é o mais indicado para amostras orgânicas, como, por exemplo, óleo lubrificante (AMORIM et al., 2007; KRUG e ROCHA, 2016).

Na oxidação dos compostos orgânicos da amostra pela ação do ácido nítrico concentrado, o NO_2 é o principal produto da reação. Porém, quando se utilizam soluções diluídas desse ácido ocorre a formação preferencialmente de NO (Equação 2-1), que é volatilizado e reage com o O_2 presente na fase gasosa do frasco de reação, gerando NO_2 (Equação 2-2). O NO_2 é reabsorvido na solução, resultando na regeneração de HNO_3 e HNO_2 (Equação 2-3), repetindo o ciclo de oxidação da matéria orgânica conforme descrito nas Equações de 2-1 a 2-4 (BIZZI et al., 2010; GONZALEZ et al., 2009; KRUG e ROCHA, 2016; SOUZA, 2014).





Como pode ser observado nas reações descritas acima, a continuação do ciclo é dependente simultaneamente de duas condições: a existência de matéria orgânica para ser oxidada, gerando NO (Equação 2-1) e da quantidade de O₂ no frasco reacional para que ocorra a formação do NO₂ (Equação 2-2), sendo este um importante fator na eficiência do processo de digestão com ácidos diluídos (BIZZI et al., 2010; SOUZA, 2014; ARAÚJO et al., 2002). Uma forma de aumentar o volume de O₂ é por meio da adição de H₂O₂ ao meio reacional, como agente oxidante auxiliar, que quando se decompõe, resulta em H₂O e O₂ na fase gasosa (Equação 2-5), contribuindo para melhorar a eficiência de decomposição (SOUZA, 2014; ARAÚJO et al., 2002; KRUG e ROCHA, 2016).



A adição de água no sistema, por meio da diluição do ácido, facilita o aquecimento e favorece a digestão de certas amostras, já que é um forte absorvedor de radiação micro-ondas, em função da sua alta capacidade calorífica, além de reagir com os vapores de NO_{2(g)} regenerando o ácido nítrico utilizado na digestão. Assim, reinicia-se o ciclo da digestão até que todo o O₂ seja consumido (GONZALEZ et al., 2009; KRUG e ROCHA, 2016).

O uso de ácido diluído apresenta vantagens, pois reduz o consumo de reagentes, e, por consequência, gera menos resíduos, seguindo um dos princípios da química verde. Além disso, alcança desvios padrão mais baixos, gera menores valores de brancos analíticos e não requer grandes fatores de diluição para determinação dos analitos (ARAÚJO et al., 2002; GONZALEZ et al., 2009; KRUG e ROCHA, 2016).

2.4 Otimização de Procedimentos Analíticos Utilizando Planejamento de Experimentos

Na otimização do procedimento analítico é feito um estudo de como os diversos fatores experimentais podem afetar o resultado analítico, entendendo o sistema e procurando estabelecer as melhores condições experimentais que produzam um

resultado com veracidade e precisão adequadas ao propósito de uso do resultado analítico (MAPA, 2011; BARROS NETO et al., 2010). Esta otimização pode ser realizada por dois caminhos: o estudo univariado ou multivariado (SANTELLI et al., 2006).

Na otimização univariada, utilizada em boa parte dos trabalhos científicos experimentais, uma variável (ou fator) é estudada de cada vez, fixando-se as demais e executando vários experimentos de maneira a testar todas as variáveis de interesse. Enquanto que na otimização multivariada pode-se avaliar não só o efeito de cada variável individualmente como a interação entre elas, pois todas as variáveis são testadas simultaneamente, sendo, portanto, o procedimento mais rápido, com menos experimentos, mais econômico e efetivo (SANTELLI et al., 2006; FERREIRA, 2015).

A otimização multivariada utilizando o planejamento experimental tem auxiliado bastante no desenvolvimento de métodos analíticos, pois os procedimentos experimentais frequentemente apresentam diferentes variáveis que podem ser modificadas em busca de melhores resultados. Assim, a aplicação de ferramentas estatísticas é de fundamental importância, principalmente para explorar e entender uma gama crescente de dados e informações originadas de um sistema (PEREIRA-FILHO et al., 2002). Os planejamentos fatoriais estão divididos basicamente em completo e fracionário.

O planejamento fatorial completo identifica dentre um elevado número de variáveis, qual ou quais apresentam maior importância ou efeito sobre a resposta em questão. Com o uso deste planejamento pode-se observar as interações entre as variáveis, prever a resposta do sistema em estudo em uma condição que não foi testada, conhecer antecipadamente quantos experimentos deverão ser realizados e reduzir a geração de resíduos químicos (PEREIRA-FILHO, 2015).

Quando o número de variáveis a serem estudadas aumenta de forma expressiva, é possível que algumas não tenham influência significativa sobre a resposta, logo, o planejamento fatorial completo não é uma alternativa interessante, já que requer um número grande de experimentos. Nessa situação, o planejamento fatorial fracionário torna-se uma alternativa mais conveniente, diminuindo o número de experimentos (BARROS NETO et al., 2010; FERREIRA, 2015).

A realização de um planejamento fatorial, completo ou fracionário, deve ser iniciada pela etapa de triagem, com auxílio da literatura, para que a escolha correta das variáveis

e de seus níveis possa levar a resultados satisfatórios (PEREIRA-FILHO, 2015; MOURA, 2009; BARROS NETO et al., 2010; FERREIRA, 2015).

Para executar o planejamento deve-se realizar experimentos com todas as combinações possíveis dos níveis dos fatores escolhidos. Cada um destes experimentos é chamado ensaio e a partir destas combinações é montada uma matriz. Do conjunto de resultados encontrados para a série de combinações, pode-se calcular a dimensão dos efeitos principais das variáveis e as interações entre elas (MOURA, 2009; BARROS NETO et al., 2010).

3. Objetivo

O objetivo geral deste capítulo foi desenvolver e validar um método analítico rápido, sensível e exato para a quantificação de Ca, Mg, Zn, Cu e Fe em amostras de óleos lubrificantes novos e usados por espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS), empregando-se como forma de preparo de amostra a digestão assistida por radiação micro-ondas em fornos de cavidade.

Os objetivos específicos foram:

- Otimizar a metodologia de digestão utilizando planejamento fatorial fracionário;
- Avaliar a eficiência da digestão de amostras de óleos em forno de micro-ondas com cavidade empregando ácido concentrado e diluído.
- Comparar a metodologia proposta com a metodologia normalizada definida pela legislação ASTM D4628 (2016);
- Validar a metodologia proposta, avaliando-se a precisão (repetibilidade e precisão intermediária), a veracidade, a linearidade, a seletividade (efeito de matriz), os limites de detecção e quantificação, dentre outras.
- Aplicar o método validado na análise de diferentes amostras de óleos lubrificantes novos e usados.
- Aplicar o método validado para determinação de Ca, Zn e Mg em amostras de óleos novos e usados, e quantificação de Cu e Fe em amostras de óleos lubrificantes usados.

4. Materiais e Métodos

4.1 Materiais, Reagentes e Soluções

Todos os reagentes empregados neste trabalho foram de grau analítico. O reagente ácido nítrico 65% (HNO_3) fabricado pela Merck (Darmstadt, Alemanha) e pela Vetec Química Fina LTDA (Rio de Janeiro, Brasil), e peróxido de hidrogênio 30% (H_2O_2) fabricado pela Merck (Darmstadt, Alemanha) foram usados nos procedimentos de digestão.

As soluções de referência para calibração instrumental do FAAS foram preparadas a partir de diluições adequadas de soluções estoque 1000 mg L^{-1} de Ca, Zn, Mg, Cu e Fe fabricada pela Sigma-Aldrich (Steinheim, Suíça). Como agente quelante para cálcio foi utilizado EDTA, na forma de seu sal dissódico ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) fabricado pela Synth (São Paulo, Brasil).

Para a análise por diluição pelo método ASTM D4628 (2016) e quantificação por FAAS, as soluções de referência para Ca e Zn foram preparadas a partir de uma solução multielementar contendo $300 \mu\text{g g}^{-1}$ da matriz (VHG Labs) e para Mg a partir de uma solução multielementar contendo $100 \mu\text{g g}^{-1}$ da matriz (Conostan, Clark Graham, Baie D'Urfé, Canadá) em óleo mineral de viscosidade de 75 cSt. Óleo mineral isento de metais de viscosidade de 4 cSt a 100°C (Sigma-Aldrich Brasil Ltda, São Paulo) foi utilizado para corrigir a viscosidade das amostras. Todas as amostras foram diluídas em querosene (Sigma-Aldrich Brasil Ltda, São Paulo).

Para o preparo das soluções aquosas foi utilizada água ultra pura em sistema Direct-Q 3 (Millipore, França) com resistividade $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$. Todos os materiais, vidrarias e recipientes de amostras utilizados ao longo do trabalho foram previamente limpos em solução de ácido nítrico 10 % (v/v), permanecendo em banho ácido por 24 h, e lavados posteriormente com água ultra pura em abundância. As soluções de referência da curva analítica, assim como as amostras, foram armazenadas em frascos de polietileno transparente até o momento da análise.

4.2 Instrumentação Analítica

As amostras foram pesadas em balança analítica (Shimadzu, modelo AUW220D, Japão) com uma incerteza de $\pm 0,0001$ g. Um forno de micro-ondas com cavidade (Milestone, modelo Ethos 1, Itália), equipado com 10 frascos de perfluoroalcóxi (PFA), foi utilizado nas digestões ácidas assistidas por radiação micro-ondas e uma estufa com circulação e renovação de ar (Tecnal, modelo TE-394/1) para auxiliar na descontaminação dos frascos, tampas e camisas do micro-ondas.

O teor de carbono total foi determinado no analisador elementar CHNS-O (Perkin Elmer, PE2400 Série II). As determinações elementares foram realizadas em espectrofotômetros de absorção atômica por chama (FAAS) das marcas Agilent Technologies (modelo SpectrAA-200 - UFMG) e Analytic Jena (modelo ZEE nit 700 - UFES).

4.3 Coleta das amostras

Oito amostras de óleos lubrificantes novos de motor, 20W/50 (API SJ), foram compradas em postos de gasolina e supermercados e quatro óleos usados foram obtidos de postos de gasolina e oficinas mecânicas. Estes óleos foram coletados nos Estados de Minas Gerais e Espírito Santo. As amostras de óleos novos foram nomeadas como ON-01 a ON-08 e as de óleos usados como OU-01 a OU-04. A amostra ON-01 foi utilizada para a otimização do procedimento de digestão. A metodologia otimizada foi estatisticamente avaliada e validada para Ca, Zn e Mg usando a amostra de óleo lubrificante de ensaio interlaboratorial ASTM (LU-1209) e para Cu e Fe a amostra OU-03.

4.4 Metodologia

As digestões foram realizadas de modo a permitir a determinação do teor total dos analitos de interesse. A cada digestão, seis frascos foram colocados no rotor do forno micro-ondas, sendo um deles o frasco controle, três com amostras e dois com brancos. Por segurança, em todos os programas de digestão os valores máximos de pressão e potência foram de 25 bar e 750 W, respectivamente. Antes do uso, foi verificado se os frascos reacionais, as tampas e as camisas proteção estavam absorvendo radiação micro-

ondas. Se estivessem absorvendo, realizava-se a instrução operacional de limpeza fornecida pelo fabricante.

4.4.1 Otimização da Digestão utilizando Planejamento de Experimentos

4.4.1.1 Planejamento Fatorial Fracionário 2^{4-1} com ponto central

Para otimização do procedimento de digestão, a amostra de óleo lubrificante novo ON-01, foi utilizada em um planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} com ponto central, totalizando 11 digestões (8 experimentos e 3 pontos centrais). As quatro variáveis escolhidas para esta avaliação foram: mistura ácida, massa da amostra, tempo de pré-reação a frio e tempo do programa de aquecimento no forno micro-ondas. Os níveis superior, inferior e o ponto central de cada variável estão mostrados na Tabela 2-1.

Tabela 2-1. Variáveis, níveis estabelecidos e matriz do planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} utilizados na otimização do procedimento de digestão.

Variável	Nível superior (+1)	Ponto Central (0)	Nível inferior (-1)	
1 Mistura Ácida	6,0 mL HNO ₃ 1,0 mL H ₂ O ₂	5,0 mL HNO ₃ 1,0 mL H ₂ O ₂ 1,0 mL H ₂ O	4,0 mL HNO ₃ 1,0 mL H ₂ O ₂ 2,0 mL H ₂ O	
2 Massa da amostra (mg)	200	150	100	
3 Tempo de pré-reação a frio (min)	150	90	30	
4 Tempo do programa de aquecimento micro-ondas (min)	t _{rampa} = 15 t _{patamar} = 10	t _{rampa} = 13,5 t _{patamar} = 9	t _{rampa} = 12 t _{patamar} = 8	
Ensaio	Variáveis / Níveis			
	1	2	3	4
1 (1)	+1	+1	+1	+1
2 (4)	+1	+1	-1	-1
3 (6)	+1	-1	+1	-1
4 (7)	+1	-1	-1	+1
5 (10)	-1	+1	+1	-1
6 (11)	-1	+1	-1	+1
7 (13)	-1	-1	+1	+1
8 (16)	-1	-1	-1	-1
PC*	0	0	0	0

*Repetição no PC (n=3)

A matriz do planejamento dos oito ensaios também é mostrada na Tabela 2-1. Nela são apresentadas duas numerações para os experimentos de digestão, sendo a primeira, a sequência numérica dos experimentos que foram realizados de forma aleatória e a

segunda, que está entre parênteses, a numeração dos experimentos correspondente à matriz do planejamento fatorial completo.

O planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} foi avaliado utilizando-se como respostas as concentrações de Ca, Zn e Mg individualmente, e posteriormente foram convertidas em uma única resposta chamada resposta global, que foi calculada como descrito a seguir:

- Normalização das respostas: identificou-se o maior valor dentre as concentrações de cada analito. A seguir, fez-se a divisão de todas as leituras de concentrações do analito pelo maior valor.

- Somatório das respostas normalizadas: Efetuou-se a soma das respostas normalizadas obtidas para cada metal dentro de um mesmo ensaio.

- Calculou-se a resposta global referente a cada ensaio pela Equação 2-6:

$$R_{global-n} = \frac{r_n(A_1)}{MR(A_1)} + \frac{r_n(A_2)}{MR(A_2)} + \dots + \frac{r_n(A_j)}{MR(A_j)} \quad (2-6)$$

onde $R_{global-n}$ é a resposta global, $r_n(A_j)$ é a resposta referente ao analito j obtida com n-ésimo ensaio e $MR(A_j)$ é a maior resposta encontrada para o analito j (LOPES et al., 2009).

O programa de aquecimento empregado para os procedimentos de digestão no forno de micro-ondas com cavidade está descrito na Tabela 2-2 para alcançar a temperatura de 190°C.

Após as digestões, os digeridos foram transferidos para tubos de polipropileno previamente limpos e descontaminados e o volume final aferido para 25,0 mL com água ultrapura. Nesta solução final foram determinadas as concentrações de Ca, Zn e Mg por FAAS.

Tabela 2-2. Programa de aquecimento para digestão de amostra de óleo lubrificante no forno de micro-ondas com cavidade.

Etapa	t_{rampa} (min)	$t_{patamar}$ (min)	Temperatura (°C)	Potência Máxima (W)
1	a*	-	190	750
2	-	b*	190	750
3	Resfriamento de 30 min			

*a, b foram variáveis avaliadas no planejamento fatorial fracionário.

A acidez final dos digeridos do planejamento foi determinada por titulação ácido-base utilizando-se uma solução padronizada ($0,9843 \pm 0,0001$) mol L⁻¹ de NaOH e o teor de carbono residual foi determinado por análise elementar CHNS-O.

4.4.2 Procedimento otimizado de digestão de óleos lubrificantes no forno de micro-ondas com cavidade

O procedimento de digestão otimizado descrito a seguir foi utilizado na validação do método e na digestão de todas as amostras coletadas. Uma massa de 100 mg de amostra foi pesada diretamente em um frasco de PFA e em seguida, foram adicionados 5,0 mL de ácido nítrico concentrado (65%). Após 30 min de pré-digestão a frio, foram acrescentados 1,0 mL de peróxido de hidrogênio 30 % v/v e 1,0 mL de água ultrapura. O frasco foi fechado e a amostra digerida no forno de micro-ondas com cavidade segundo o programa de aquecimento descrito na Tabela 2-2, onde a e b são 12 e 8 min, respectivamente. Depois do resfriamento dos frascos, os digeridos foram transferidos para tubos de polipropileno e diluídos para 25,0 mL com água ultrapura.

Em todas as soluções foram quantificadas as concentrações de Ca, Zn e Mg por FAAS, utilizando as mesmas diluições descritas no item 4.4.1. Além disso, nas amostras de óleos usados também foram determinadas as concentrações de Cu e Fe, não sendo necessária nenhuma diluição.

4.4.3 Determinação Elementar dos Digeridos por FAAS

Primeiramente, foram selecionados os parâmetros operacionais fornecidos pelo manual do fabricante e a corrente da lâmpada foi verificada e adicionada ao programa de leitura. Posteriormente, a lâmpada foi alinhada manualmente e o mesmo foi feito com a lâmpada de deutério, usada como corretor de fundo, quando foram realizadas as leituras de Zn, Mg, Cu e Fe. A altura e a inclinação do queimador também foram ajustadas manualmente. Em seguida, foi otimizado o sinal, verificando-se a vazão de aspiração, entre 5 e 6 mL min⁻¹ e a melhor estequiometria da chama, utilizando-se uma solução do elemento em análise que apresentava absorvância de 0,2.

As condições instrumentais empregadas nas determinações dos analitos de interesse nos digerido por FAAS, utilizando 3 replicatas, 3 s de tempo de medida e 3 s de tempo de “delay”, estão na Tabela 2-3.

Tabela 2-3. Condições instrumentais empregadas nas determinações de Ca, Zn, Mg, Cu e Fe nos digeridos de óleos lubrificantes por FAAS (UFMG).

Elemento	Comprimento de Onda (nm)	Resolução espectral (nm)	Corrente da Lâmpada (mA)	Chama – Fluxo dos Gases (L min ⁻¹)	
				Oxidante*	Acetileno
Ca	422,7	0,5	7	10 ^a	7,2
Zn	213,9	1,0	10	13,5 ^b	2
Mg	285,2	0,5	7	13,5 ^b	2
Cu	325,8	0,5	5	13,5 ^b	2
Fe	248,3	0,5	5	13,5 ^b	2,2

*Oxidante: a = N₂O e b = ar comprimido

As soluções de referência para calibração instrumental foram preparadas a partir de diluições das soluções estoque 1000 mg L⁻¹ dos analitos de interesse. As curvas de calibração foram preparadas com 5 concentrações diferentes igualmente espaçadas mais o zero instrumental nas faixas de 0 a 4,0 mg L⁻¹ para Ca e Cu, de 0 a 1,0 mg L⁻¹ para Zn, de 0 a 0,5 mg L⁻¹ para Mg e de 0 a 8,0 mg L⁻¹ para Fe. Para Ca, foram adicionados o volume da solução padrão necessário para cada concentração, adicionado 0,5 mL de solução de EDTA 10 g L⁻¹ e a solução completada para 5 mL com solução de água ultrapura. O EDTA foi adicionado nas soluções de leitura de Ca como agente de liberação, pois se observou uma diminuição da atomização de Ca sem a presença deste agente, provavelmente devido à presença de fosfatos e sulfatos contidos na amostra. Enquanto que, para Zn foram adicionados o volume da solução padrão necessário, completado para 1 mL com uma solução na mesma concentração ácida da solução digerida e a solução completada para 5 mL com solução de água ultrapura. Para Mg, Cu e Fe foram adicionados o volume da solução padrão necessário e completada para 5 mL com uma solução na mesma concentração ácida da solução digerida.

Nos digeridos foram realizadas leituras direta para Mg, Cu e Fe, enquanto que para Ca e Zn as amostras foram diluídas 10 vezes. Para Ca foi adicionado 0,5 mL de solução de EDTA 10 g L⁻¹ às soluções de diluição da mesma forma que na curva de calibração.

4.4.4 Quantificação dos teores de analitos em óleo lubrificante pela norma ASTM D4628 (2016)

Os teores de Ca, Zn e Mg em óleo lubrificante foram determinados por FAAS utilizando-se os parâmetros operacionais descritos na Tabela 2-4, utilizando a chama de óxido nitroso e acetileno, e quando necessário, uma lâmpada de correção de fundo de

deutério, seguindo o método ASTM D4628 (2016). As medições foram repetidas cinco vezes para cada amostra. A taxa de acetileno e a altura do queimador foram ajustadas para a obtenção de sinais de absorção máxima.

Esta análise foi realizada no NCQP (Núcleo de Competências em Química do Petróleo – UFES), onde foram preparadas as curvas de calibração de 0 a 1,5 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Ca, 0 a 1,5 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Zn e 0 a 1,5 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Mg com 6 pontos igualmente espaçados. Além disso, óleo mineral foi utilizado para obter soluções analíticas semelhantes com as amostras. O solvente utilizado para preparo de todas as soluções foi querosene. As amostras foram diluídas adequadamente com óleo mineral e querosene como indicado na norma e analisadas no FAAS (UFES).

Tabela 2-4. Condições instrumentais empregadas nas determinações de Ca, Zn e Mg nas amostras de óleos lubrificantes por FAAS (UFES).

Elemento	Comprimento de Onda (nm)	Resolução espectral (nm)	Corrente da Lâmpada (mA)	Chama – Fluxo dos Gases (L h^{-1})	
				Oxidante	Acetileno
Ca	422,7	0,5	3	180	225
Zn	213,9	0,5	4	120	170
Mg	285,2	1,2	2,5	120	170

4.4.5 Validação do Método

O método otimizado para quantificação de Ca, Zn, Mg, Cu e Fe em óleos lubrificantes novos e usados utilizando digestão assistida por radiação micro-ondas em forno com cavidade foi validado utilizando a amostra de ensaio interlaboratorial LU-1209 para os elementos Ca, Zn e Mg e a amostra OU-03 para os metais Cu e Fe, seguindo as orientações dos guias DQO-CGCRE-008 do INMETRO (2016) e da IUPAC (THOMPSON et al., 2002). Posteriormente, os ensaios foram estendidos às outras amostras de óleo. Os parâmetros de validação estimados foram: linearidade, efeito de matriz, faixa de trabalho e faixa linear de trabalho, sensibilidade, limites de detecção e quantificação, precisão (repetibilidade e precisão intermediária), tendência e recuperação.

4.4.5.1 Linearidade e Efeito de Matriz

As avaliações da linearidade e do efeito de matriz foram realizadas preparando-se três curvas de calibração com padrões externos (preparadas com soluções na mesma concentração ácida dos digeridos) e em matriz (preparadas adicionando digeridos) com pontos igualmente espaçados, sendo três replicatas independentes de cada nível. As curvas de calibração foram construídas com as concentrações de 0,3; 0,6; 0,9; 1,2; 1,5 e 1,8 mg L⁻¹ para Ca; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3 e 0,35 mg L⁻¹ para Zn; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25 e 0,30 mg L⁻¹ para Mg e 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 mg L⁻¹ para Cu e Fe. As soluções foram analisadas em ordem aleatória e no mesmo dia. Brancos das curvas de calibração foram preparados, também em triplicata, como ferramenta de verificação do sinal-ruído do equipamento, mas não foram incluídos nos cálculos. Os parâmetros da regressão linear foram estimados pelo método dos mínimos quadrados ordinários (MMQO).

Foi verificado se havia algum valor discrepante para cada nível de concentração para cada elemento pelo teste de resíduos Jackknife. Sendo necessária a remoção de algum valor, isto foi feito e novamente estimado o MMQO. A homoscedasticidade foi avaliada pelo teste de Levene modificado. Além disso, também foram avaliadas a normalidade, a independência dos resíduos da regressão e a linearidade pela realização da análise da variância (ANOVA) na regressão. A sensibilidade foi expressa como a inclinação da curva de calibração após o emprego do MMQO.

A seletividade foi avaliada pelo teste de efeito de matriz, nas quais as inclinações das curvas de calibração com padrões externos e em matriz foram comparadas utilizando o teste F e o teste-*t*.

4.4.5.2 Precisão

A precisão foi determinada para três níveis de concentração dentro da curva de calibração de cada elemento. Avaliou-se a precisão sob condições de repetibilidade e precisão intermediária. Para a repetibilidade foram preparadas nove replicatas independentes de cada nível e triplicata da curva de calibração. Para a precisão intermediária foram preparadas, em outra semana, mais oito replicatas independentes de cada nível e triplicata da curva de calibração. As amostras e as curvas foram analisadas no mesmo dia de seu preparo em ordem aleatória. Com estes valores foram calculados o

desvio padrão relativo (DPR), ou seja, a precisão sob repetibilidade e as precisões intermediárias.

4.4.5.3 Recuperação e Tendência

Para avaliação da tendência foram realizadas comparações entre o método proposto e o método normatizado ASTM D4628 (2016) para Ca, Zn e Mg. Para todos os metais foram realizados ensaios de recuperação estimados pela análise de amostras fortificadas com quantidades conhecidas dos analitos em três diferentes concentrações dentro da faixa de trabalho do método. Foram preparadas cinco replicatas independentes de cada nível e os brancos das amostras foram preparados, também em triplicata, para utilização nos cálculos. As soluções de calibração e as amostras foram lidas no FAAS.

4.4.5.4 Limite de Detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)

Os limites de detecção e quantificação foram calculados a partir dos ensaios de dez replicatas de brancos preparados de forma independente, usando a média mais três e dez vezes o desvio padrão dos resultados, respectivamente. Com os valores do LQ e LD, e a avaliação da linearidade pôde-se estimar a faixa de trabalho e a faixa de trabalho linear.

5. Resultados e Discussão

5.1 Otimização do procedimento de digestão assistido por radiação micro-ondas em forno com cavidade

5.1.1 Planejamento Fatorial Fracionário 2^{4-1}

Para otimização do procedimento de digestão foi escolhida a amostra de óleo lubrificante novo, ON-01, e construído um planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} com ponto central, sendo realizadas 11 digestões (8 experimentos e 3 repetições do ponto central). O planejamento fatorial fracionário foi utilizado com objetivo de diminuir a quantidade de experimentos, visto que um planejamento fatorial completo 2^4 geraria 16 experimentos, sem ponto central.

Este planejamento avaliou a influência das variáveis mistura ácida, massa da amostra, tempo de pré-reação a frio e tempo do programa de aquecimento no forno micro-ondas, além de suas interações. Estas variáveis foram escolhidas para estudo por serem descritas na literatura como pontos críticos para condições ótimas de digestão (ASTM D7876, 2013; COSTA et al., 2005).

As misturas ácidas avaliadas foram compostas por ácido nítrico concentrado, água e peróxido de hidrogênio, utilizando um volume total desta mistura de 7 mL, volume mínimo recomendado pelo fabricante para que o sensor de temperatura fique em contato com a mistura reacional, procurando evitar o uso de um grande volume de ácido, consumindo menos reagentes e gerando, por consequência, menos resíduos. O volume mínimo de ácido nítrico foi igual a 4 mL, para que este não fosse inferior à metade do volume da mistura ácida. O peróxido de hidrogênio foi utilizado em todas as soluções, como fonte de $O_{2(g)}$.

A massa máxima recomendada para amostras com alto teor de orgânicos em fornos de micro-ondas com cavidade é geralmente 500 mg, apesar da norma ASTM D7876 (2013) descrever 1,0 g. Entretanto, isto depende do volume da mistura ácida utilizado, e como descrito por Costa (2003), a utilização de maiores massas de amostra gera grande quantidade de vapores provenientes da digestão dentro do frasco reacional, prejudicando a segurança do procedimento. Então, como o volume utilizado foi o menor requerido pelo fabricante, foi escolhido como nível superior 200 mg e para o nível inferior optou-se pelo menor valor recomendado pela norma ASTM D 7876 (2013), que é de 100 mg.

Em relação ao tempo de pré-digestão ou tempo de digestão a frio, foi estudada sua influência devido a dois fatores: aumento da segurança operacional e para evitar perda de amostras. Como descrito por Costa et al. (2005), as reações de oxidação são violentas e geram grandes volumes de gases. Logo, este tempo de digestão a frio digere os componentes mais facilmente oxidáveis e, conseqüentemente, não se observa a perda de amostras por causa do alívio de pressão ou deformações dos frascos reacionais (COSTA et al., 2005; ASTM D7876, 2013; BRESSANI, 2005).

O tempo de digestão foi estimado para ser o menor tempo, dentre os estudos realizados na literatura e na norma ASTM D 7876 (2013), com a potência máxima aplicada de 750 W, controlada pelo programa do instrumento e com controle da pressão de no máximo 25 bar, novamente, para evitar possíveis perdas por alívio de pressão. A temperatura foi programada para o limite superior de um tempo de rampa de 15 min até

190°C e um tempo de patamar nesta temperatura de 10 min, enquanto que os limites inferiores de 12 min e 8 min foram adotados, respectivamente.

Foram obtidos digeridos, em sua maioria, sem resíduo de óleo; de cor ligeiramente amareladas, provavelmente relacionados à presença de carbono residual. A acidez do digerido foi determinada por titulação ácido-base e a média dos valores foi de aproximadamente 3,2 mol L⁻¹. Os teores de carbono residual variaram em torno de 0,30 % m/m nos digeridos, sendo que na amostra de óleo lubrificante comercial novo utilizado em todo planejamento, o teor original é de 85,4% m/m de carbono, visto que o óleo lubrificante é uma amostra complexa formada por grandes cadeias carbônicas (BRESSANI, 2005).

O planejamento fatorial fracionário 2⁴⁻¹ foi avaliado utilizando-se como respostas as concentrações de Ca, Zn e Mg individuais e a resposta global. As respostas médias (µg g⁻¹) dos experimentos realizados no planejamento fatorial fracionário 2⁴⁻¹ para todos os elementos são mostradas da Tabela 2-5. Vale ressaltar que mesmo em amostras nas quais se observou a incompleta digestão da matriz, a quantificação dos elementos não foi afetada.

Tabela 2-5. Respostas médias (µg g⁻¹) dos experimentos realizados no planejamento fatorial fracionário 2⁴⁻¹ para cálcio, zinco e magnésio.

Digestão	Ca	Zn	Mg	Resposta Global
1	2178	1087	12,58	2,75
2	2096	1125	11,98	2,70
3	2280	1269	11,17	2,83
4	2239	1298	12,68	2,95
5	2117	1033	9,85	2,47
6	2259	1084	7,33	2,38
7	2179	1266	11,04	2,77
8	2143	1259	12,93	2,90
PC1	2309	1205	12,85	2,92
PC2	2195	1134	12,16	2,76
PC3	2263	1174	12,54	2,85

*PC = ponto central

A princípio cada elemento foi avaliado separadamente. Para cálcio, o maior resultado obtido foi no ponto central. Para zinco, o experimento 4 obteve o melhor resultado, 1298 µg g⁻¹, no qual os níveis estudados foram mistura ácida de 6 mL de ácido nítrico + 1 mL de peróxido de hidrogênio, menor massa, menor tempo de pré-digestão a frio e maior tempo de digestão. Enquanto que para magnésio, observa-se que o maior valor de

concentração foi obtido no experimento 8, igual a $12,93 \mu\text{g g}^{-1}$, que corresponde aos menores níveis de todas as variáveis estudadas.

Para obter a significância dos quatro fatores analisados nos níveis estudados foram obtidos gráficos de Pareto, a 95 % de confiança, a partir dos valores descritos na Tabela 2-5 e foram ilustrados na Figura 2-1.

Nos gráficos de Pareto para cada elemento, Figura 2-1, não se observa uma variável que é significativa para todos os elementos, entretanto as variáveis tempo de pré-digestão a frio e tempo de digestão não foram significativas para nenhum deles. Observou-se que o fator principal mistura ácida teve significância com efeito positivo para o elemento magnésio e o fator principal massa da amostra teve significância para zinco e magnésio, porém com efeito negativo. Além disso, foram construídos gráficos da concentração de cada elemento por cada experimento realizado, Figura 2-2, observando-se a mesma tendência apresentada no gráfico de Pareto para cada elemento, e que o menor nível da variável massa levou a maiores resposta.

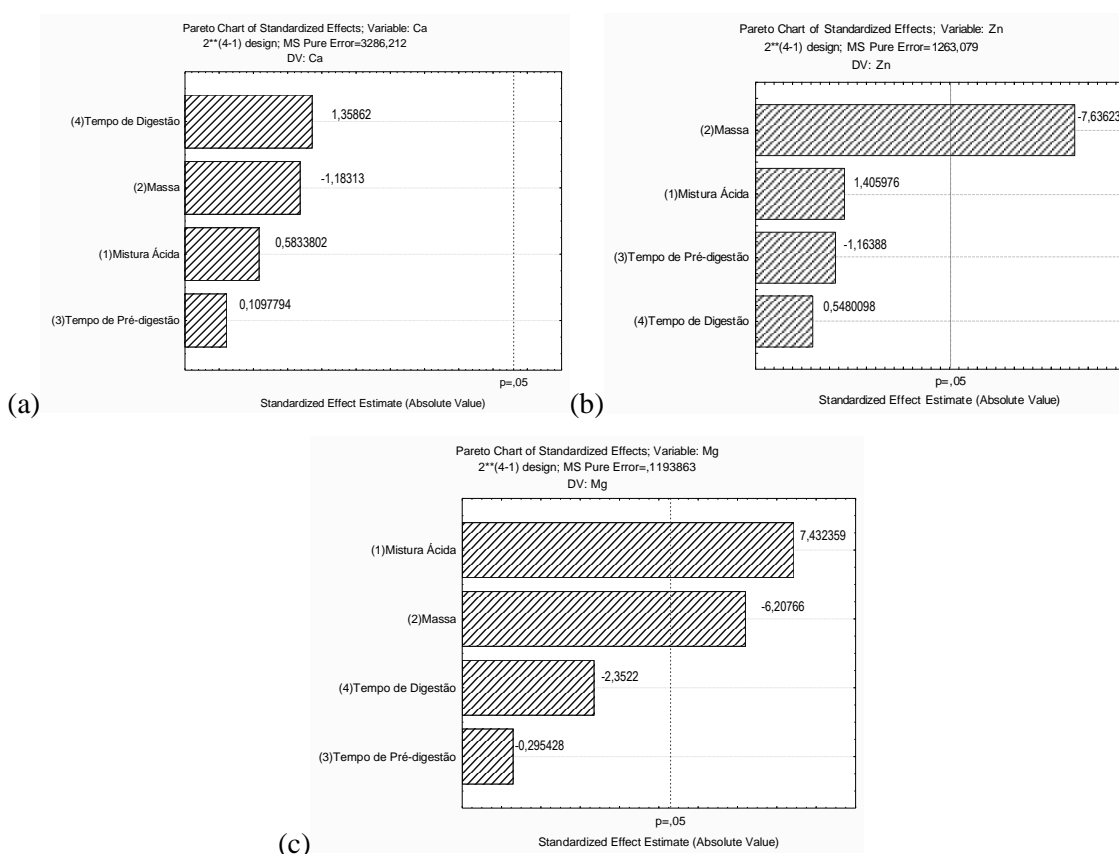


Figura 2-1. Gráficos de Pareto obtidos pelo planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} para (a) cálcio, (b) zinco e (c) magnésio.

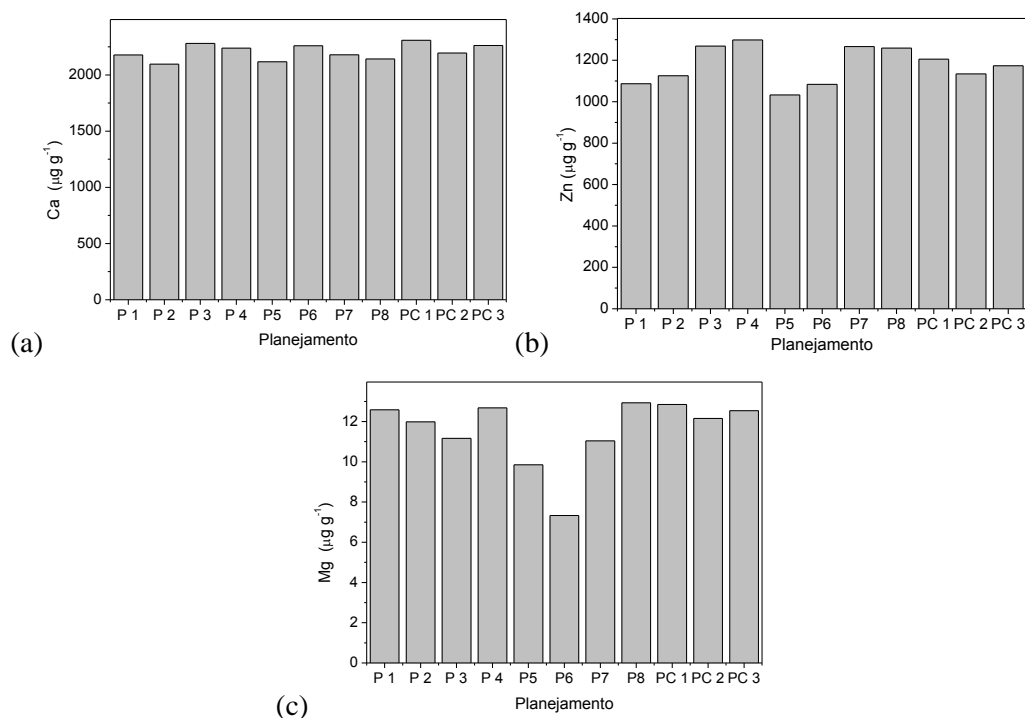


Figura 2-2. Gráficos das respostas analíticas do planeamento fatorial fracionário 2^{4-1} para (a) cálcio, (b) zinco e (c) magnésio.

Como foi observada uma resposta diferente para cada elemento, calculou-se uma resposta global e o gráfico de Pareto é apresentado na Figura 2-3. Nota-se novamente que as variáveis tempo de pré-digestão a frio e tempo de digestão não foram significativas em um intervalo de confiança de 95%, concordante com as observações individuais, enquanto que o menor nível de massa levou a melhores respostas de concentração para os elementos investigados. Observa-se que, a variável mistura ácida não foi significativa no domínio experimental investigado, sinalizando que para a menor massa de amostra, 100 mg, qualquer combinação dos reagentes da mistura ácida levaria a digestões eficientes.

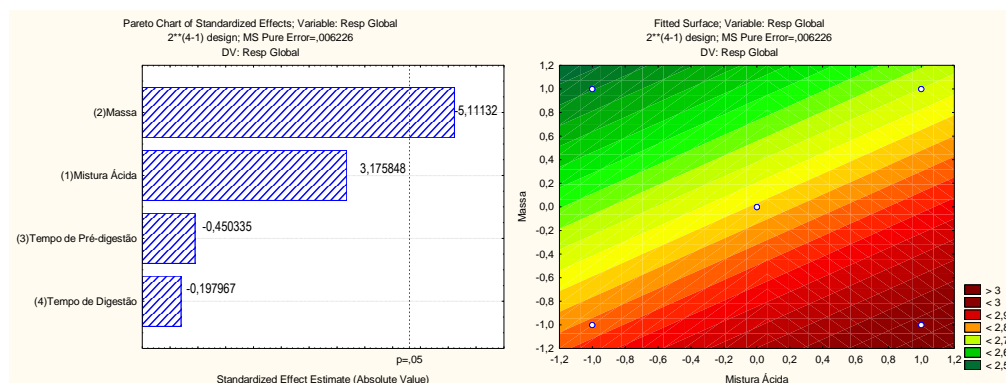


Figura 2-3. Gráfico de Pareto e superfície de resposta obtidos pelo planeamento fatorial fracionário 2^{4-1} para a resposta global.

O objetivo deste estudo foi determinar as melhores condições para que uma única digestão fosse utilizada na determinação dos três elementos de interesse. Considerando as informações obtidas com o planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} , as melhores condições foram o menor nível da massa, 100 mg, menor nível de tempo de pré-digestão a frio e tempo de digestão, respectivamente, 30 min, e 12 min de rampa seguido de 8 min de patamar.

Para a variável mistura ácida, que não foi significativa para a resposta global, optou-se por utilizar a mistura do ponto central, visto que em algumas amostras onde o ponto inferior foi utilizado, não se obteve a digestão completa da amostra, apesar de como descrito acima, os elementos estarem disponíveis. A escolha também é justificada pelo fato do emprego de ácidos mais diluídos em digestões em fornos micro-ondas ser uma alternativa atraente e aconselhável, que se baseia no fato da água ser uma molécula polar, com momento de dipolo diferente de zero, favorecendo uma conversão eficiente de energia micro-ondas em calor para o meio reacional, ou seja, ela é um forte absorvedor da radiação (KRUG e ROCHA, 2016; SOUZA, 2014).

5.2 Validação

A etapa de validação presente neste trabalho baseou-se nas recomendações do INMETRO (2016), IUPAC (THOMPSON et al., 2002) e em trabalhos publicados por Souza e Junqueira (2005) e Souza (2007). Os ensaios de validação foram realizados utilizando-se a amostra LU-1209 para os elementos Ca, Zn e Mg, que são elementos que devem ser monitorados em óleos lubrificantes (ANP, 2015), e a amostra OU-03 para os elementos Cu e Fe, que são metais de desgaste de motor. Depois de validado, o método foi aplicado para as demais amostras.

5.2.1 Linearidade, Efeito de Matriz e Sensibilidade

Para avaliação da linearidade foram obtidos os sinais analíticos dos ensaios para as concentrações dos analitos de interesse nos pontos da curva de calibração com padrões externos (calibração externa utilizando soluções padrão em solução de ácido nítrico diluído na mesma concentração dos digeridos da metodologia otimizada, média de $2,8 \text{ mol L}^{-1}$) e a curva em matriz (empregando soluções padrão em solução de digerido de óleo lubrificante). Ressaltando que para cálcio foi adicionado EDTA em todas as

soluções como agente quelante. As faixas de concentração escolhidas para avaliação da linearidade foram de 0,3 a 1,8 mg L⁻¹ para Ca, 0,05 a 0,35 mg L⁻¹ para Zn, de 0,05 a 0,30 mg L⁻¹ para Mg e 0,2 a 1,0 mg L⁻¹ para Cu e Fe, com pontos espaçados igualmente, para evitar pontos de alavanca. Os ensaios foram realizados em ordem aleatória, para evitar problemas de tendência.

Com os dados obtidos foram construídas curvas de calibrações exploratórias e curvas de resíduos pela concentração para cada um dos elementos, utilizadas para inspeção visual dos dados e cálculo da equação de regressão linear utilizando o método do MMQO.

O teste formal de resíduos padronizados de Jackknife foi calculado para verificar a presença de possíveis valores discrepantes e também foi realizada uma inspeção visual para comparação dos pontos fora do valor aceitável $\pm t_{(0,975; n-1)} \cdot S_{res}$. Souza e colaboradores (2005) descreveram que os dados descartados não podem ser maiores que 2/9 do valor total de dados, para não se perder a variabilidade inerente das medições das respostas (erro puro).

Analisando-se os resíduos, tanto da curva com padrões externos quanto da curva em meio da matriz digerida, foram retirados quatro pontos discrepantes da curva com padrões externos de cálcio, um ponto no nível 0,6, dois pontos no nível 1,2 e um no nível 1,5; e quatro pontos discrepantes da curva de cálcio em meio em matriz, o nível 0,0 e um no nível 0,3. Para a curva com padrões externos de zinco, três pontos discrepantes da curva foram retirados: um ponto no nível 0,15 e dois no nível 0,35; e cinco pontos discrepantes da curva de zinco em meio em matriz, dois no nível 0,0, um no nível 0,3 e dois no nível 0,35. Nenhum ponto discrepante da curva com padrões externos de magnésio foi retirado, porém três pontos discrepantes da curva de magnésio em matriz, no nível 0,35 foram retirados. Para cobre, um ponto discrepante da curva com padrões externos, no nível 0,0, e três pontos discrepantes da curva de cobre em matriz, no nível 0,8 foram removidos. Para Fe, um ponto discrepante da curva com padrões externos no nível 0,8 e quatro pontos discrepantes da curva em matriz, um no nível 0,0 e o nível 1,0 foram removidos. Os gráficos dos resíduos após a remoção dos pontos discrepantes se encontram na Figura 2-4.

Além disso, pode-se observar nos gráficos de Ca, Zn, Mg, Cu e Fe a aleatoriedade dos resíduos ao redor do zero, indicando um ajuste satisfatório e homoscedasticidade das respostas, de acordo com a Figura 1-1 do Capítulo 1, apresentada por Ribeiro e colaboradores (2008).

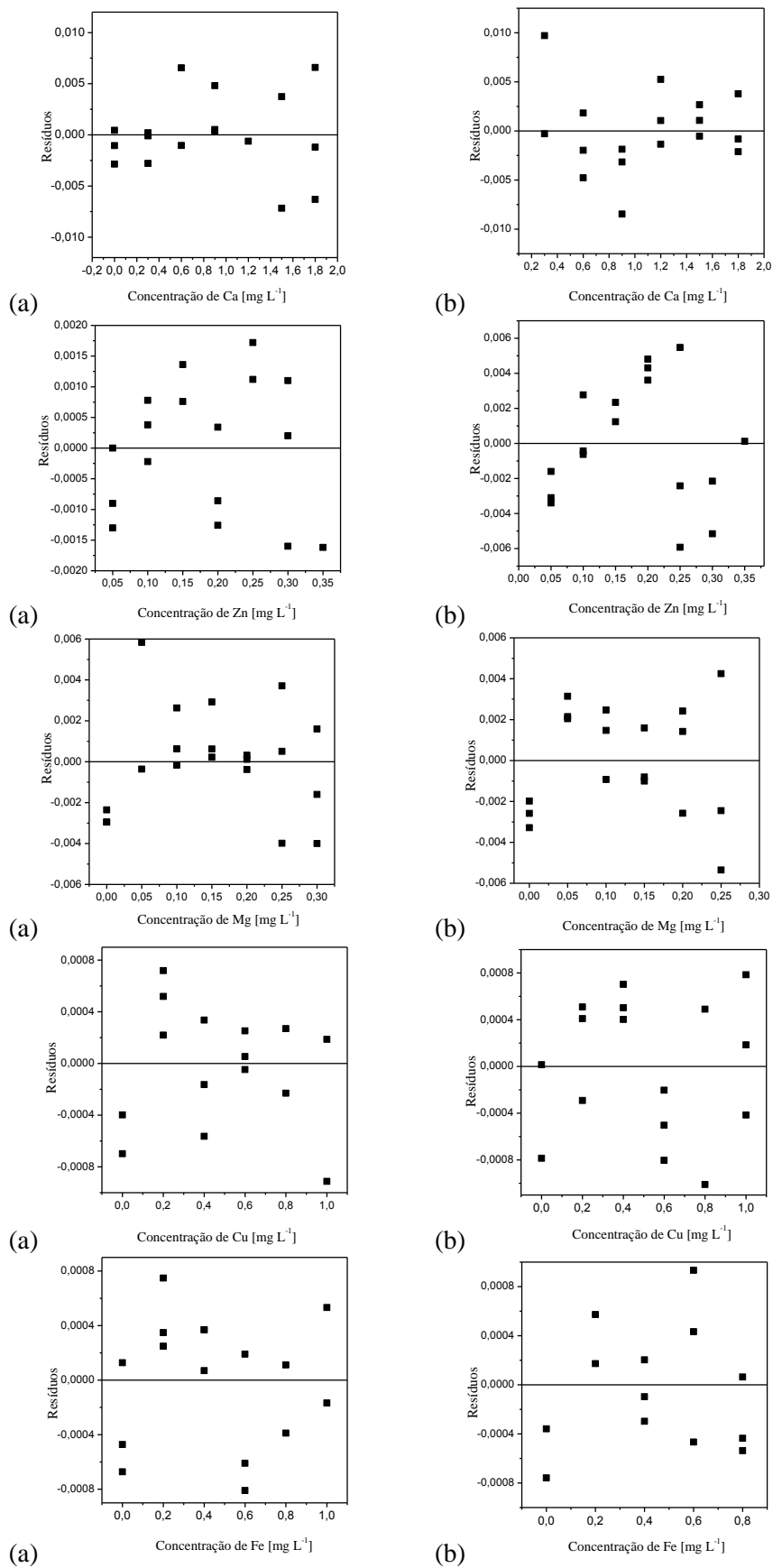


Figura 2-4. Gráficos dos resíduos das curvas de calibração (a) com padrões externos e (b) em matriz para Ca, Zn, Mg, Cu e Fe.

A Tabela 2-6 apresenta a avaliação das demais premissas (homoscedasticidade, independência, normalidade e ANOVA), que devem ser checadas para se estabelecer a linearidade.

Tabela 2-6. Avaliação das premissas envolvidas no estudo da linearidade para as curvas analíticas de Ca, Zn, Mg, Cu e Fe.

Elemento	Meio da Curva de Calibração	Normalidade ($\alpha=0,05$)		Homoscedasticidade		Independência ($\alpha=0,05$)		Regressão (ANOVA)		Desvio da Linearidade (ANOVA)	
		R	R _{crítico}	t _L	t _{crítico}	D	Sem correlação	F _{calculado}	F _{crítico}	F _{calculado}	F _{crítico}
Ca	CPE	0,9694	0,9437	1,75	2,13 (n=17)	2,08	1,38 < D < 2,62	1,48 x 10 ⁴	4,54	0,40	3,33
	CM	0,9760	0,9437	1,09	2,13 (n=17)	1,54	1,38 < D < 2,62	7,07 x 10 ³	4,54	2,40	3,36
Zn	CPE	0,9782	0,9437	1,30	2,13 (n=17)	1,85	1,38 < D < 2,62	3,24 x 10 ⁴	4,54	2,58	3,38
	CM	0,9810	0,9461	0,50	2,12 (n=18)	1,89	1,39 < D < 2,61	1,97 x 10 ³	4,49	2,18	3,22
Mg	CPE	0,9790	0,9521	0,58	2,09 (n=21)	2,32	1,42 < D < 2,58	9,12 x 10 ⁴	4,38	1,56	2,96
	CM	0,9744	0,9461	0,34	2,12 (n=18)	1,94	1,39 < D < 2,61	5,27 x 10 ⁴	4,49	1,37	3,20
Cu	CPE	0,9745	0,9437	1,52	2,13 (n=17)	1,79	1,38 < D < 2,62	9,93 x 10 ⁴	4,54	2,60	3,38
	CM	0,9764	0,9437	0,81	2,13 (n=17)	1,72	1,38 < D < 2,62	6,68 x 10 ⁴	4,54	2,08	3,36
Fe	CPE	0,9760	0,9411	0,46	2,15 (n=16)	1,44	1,37 < D < 2,63	4,37 x 10 ⁴	4,60	3,00	3,48
	CM	0,9846	0,9351	0,02	2,18 (n=14)	1,42	1,35 < D < 2,65	2,40 x 10 ⁴	4,75	3,46	3,86

CPE: curva com padrões externos e CM: curva em matriz

A distribuição normal dos resíduos ($p > 0,05$) foi confirmada através do teste de Ryan-Joiner. Como mostrado na Tabela 2-6, os desvios da normalidade não foram significativos, pois os coeficientes de correlação (R) obtidos foram superiores aos valores de $R_{\text{crítico}}$, tanto para as curvas usuais quanto em meio a matriz.

A homoscedasticidade das respostas instrumentais para Ca, Zn, Mg, Cu e Fe, ou seja, a homogeneidade das variâncias dos resíduos, observadas visualmente, foram confirmadas pelo teste de Levene modificado, como sugerido pelo Guia do INMETRO (2016), como apresentado na Tabela 2-6. Quando o t de Levene (t_L) calculado é menor que o $t_{\text{crítico}}(0,05; n_1+n_2-2)$, os dados podem ser considerados homoscedásticos, assim sendo, não foi verificada a heterocedasticidade dos dados para nenhum dos elementos.

A independência dos resíduos foi avaliada realizando-se o teste de Durbin-Watson, que verifica se há ou não autocorrelação dos resíduos da regressão. Se os valores encontrados de D estiverem dentro do intervalo apresentado na Tabela 2-6, é admissível assumir a independência dos dados, em nível de 95% de confiança (SOUZA, 2007). Como pode ser observado na tabela, os resíduos são independentes para todos os elementos nas duas curvas de calibração, com padrões externos e em matriz.

As linearidades dos modelos para Ca, Zn, Mg, Cu e Fe também foram avaliadas, como recomendado pelo guia do INMETRO (2016), com realização da análise de variância (ANOVA). Pela tabela de ANOVA, Tabela 2-6, verifica-se que as regressões são significativas e não há desvio da linearidade das curvas, ratificando, juntos com as premissas avaliadas, as faixas de linearidade estudadas foram: 0,3 a 1,8 mg L⁻¹ para Ca, 0,05 a 0,35 mg L⁻¹ para Zn, 0,05 a 0,30 mg L⁻¹ para Mg, 0,2 a 1,0 mg L⁻¹ para Cu e 0,2 a 1,0 mg L⁻¹ para Fe.

A Figura 2-5 apresenta as curvas de calibração para os elementos em meio com padrões externos e em meio ao digerido, após a exclusão dos valores discrepantes e da avaliação das premissas. As equações das curvas de calibração com padrões externos obtidas são apresentadas na Tabela 2-7.

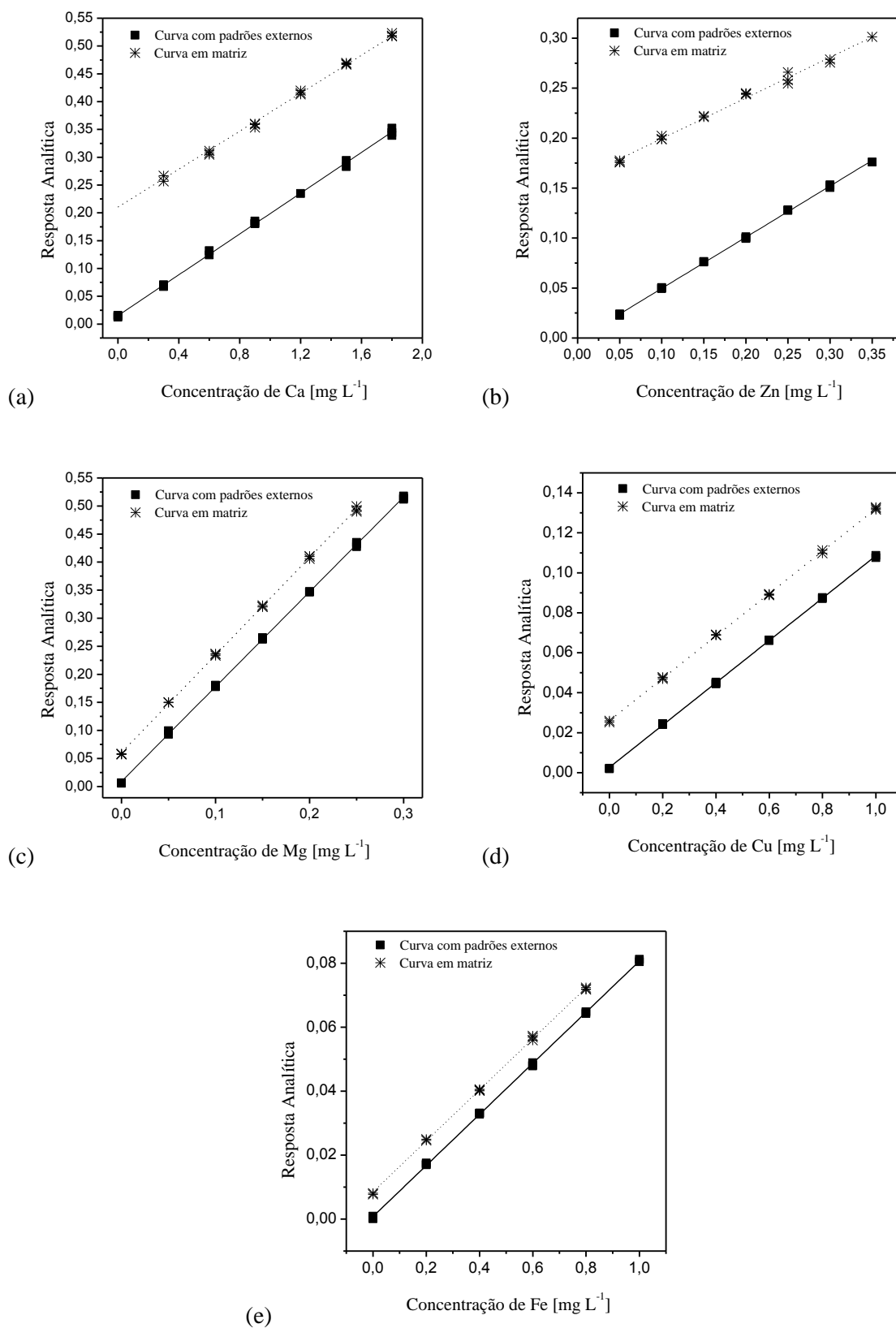


Figura 2-5. Curvas de calibração com padrões externos e em matriz para (a) Ca, (b) Zn, (c) Mg, (d) Cu e (e) Fe.

Tabela 2-7. Parâmetros de validação para Ca, Zn, Mg, Cu e Fe por FAAS empregando digestão assistida por radiação micro-ondas.

Analito	Equação da curva de calibração, FT e FL	R^2	Concentração* (mg L ⁻¹)	DPR _r (%) (n=8)	DPR _{pi} (%) (n=15)	LD	LQ	Nível de	Recuperação (%)	
						(mg L ⁻¹) (n=10)	(mg L ⁻¹) (n=10)	Recuperação (mg L ⁻¹)	(média ± desvio padrão) (n=3)	
Ca	$y = 0,1835x + 0,0153$	0,9989	0,2	5,43	0,01	0,005	0,02	0,3	95,6 ± 3,8	
	FT: 0,0 – 1,8 mg L ⁻¹		0,8	1,35	0,05				0,9	89,7 ± 1,9
	FL: 0,02 – 1,80 mg L ⁻¹		1,6	0,92	0,08				1,5	97,0 ± 0,5
Zn	$y = 0,5124x - 0,0016$	0,9995	0,1	2,55	0,001	0,01	0,02	0,1	101,3 ± 3,8	
	FT: 0,00 – 0,35 mg L ⁻¹		0,2	2,13	0,002				0,2	105,2 ± 0,6
	FL: 0,02 – 0,35 mg L ⁻¹		0,3	0,87	0,01				0,3	97,0 ± 1,2
Mg	$y = 1,6901x + 0,0089$	0,9998	0,025	2,48	0,003	0,01	0,04	0,05	105,8 ± 0,6	
	FT: 0,0 – 0,3 mg L ⁻¹		0,075	2,19	0,004				0,15	101,0 ± 0,5
	FL: 0,04 – 0,30 mg L ⁻¹		0,175	2,12	0,006				0,30	100,3 ± 0,9
Cu	$y = 0,1059x + 0,0026$	0,9998	0,1	1,09	0,004	0,005	0,01	0,2	101,7 ± 1,7	
	FT: 0,0 – 1,0 mg L ⁻¹		0,5	0,31	0,004				0,6	99,2 ± 0,4
	FL: 0,01 – 1,00 mg L ⁻¹		0,9	2,61	0,2				1,0	100,0 ± 0,5
Fe	$y = 0,0799x + 0,0008$	0,9997	0,1	2,93	0,006	0,01	0,04	0,2	106,2 ± 1,2	
	FT: 0,0 – 1,0 mg L ⁻¹		0,5	1,26	0,006				0,6	101,7 ± 1,2
	FL: 0,04 – 1,0 mg L ⁻¹		0,9	0,82	0,007				0,8	100,3 ± 0,4

y : resposta (absorbância); x : concentração das soluções padrão (mg L⁻¹); FT: faixa de trabalho do método; FL: faixa linear do método; R^2 : coeficiente de regressão; Concentração*: concentração utilizada na avaliação da precisão; DPR_r: desvio padrão relativo (repetibilidade); DPR_{pi}: desvio padrão relativo (precisão intermediária); LD: limites de detecção; LQ: limites de quantificação.

O efeito de matriz é avaliado pelo Guia do INMETRO (2016), seguindo a premissa da seletividade, comparando-se as inclinações das curvas de adição de padrão com padrões externos e em matriz. Para esta comparação utilizou-se o teste F e o teste-t, Tabela 2-8, concluindo com os resultados alcançados que não há efeito de matriz para Ca, Zn, Mg, Cu e Fe em um nível de confiança de 95%, ou seja, a curva com padrões externos pode ser utilizada para o preparo das curvas de calibração.

Tabela 2-8. Estatísticas do teste F e teste-t para avaliação do efeito de matriz para Ca, Zn, Mg, Cu e Fe.

Metal	F _{calculado}	F _{crítico}	t _{calculado}	t _{crítico}
Ca	1,35	19	1,22	2,78
Zn	5,15	19	0,01	2,78
Mg	2,09	19	2,63	2,78
Cu	6,33	19	0,27	2,78
Fe	19,95	19	1,05	2,92

A sensibilidade do método é descrita no Guia do INMETRO (2016) como a inclinação da reta de regressão de calibração e é um parâmetro que avalia a variação da resposta em função da concentração do analito, sendo obtidas as sensibilidades: $S_{Ca} = 0,1835$; $S_{Zn} = 0,5124$, $S_{Mg} = 1,6901$; $S_{Cu} = 0,1059$ e $S_{Fe} = 0,0799$.

5.2.2 Precisão

A precisão da metodologia para Ca, Zn, Mg, Cu e Fe foi determinada e expressa pelo desvio padrão relativo (DPR), nos níveis de repetibilidade e da precisão intermediária. Foram estudados três níveis da curva de calibração, sendo um nível mais baixo, um nível médio e um nível mais alto. Os dados da precisão se encontram na Tabela 2-7.

De acordo com o Guia do INMETRO (2016) deve-se ter critérios de aceitação para a repetibilidade e sugere o descrito pela AOAC (2016), nas quais as concentrações utilizadas devem ter DPR de no máximo 11% para Ca e de 15% para Zn, Mg, Cu e Fe. Dessa forma, o método proposto apresenta ótima precisão.

5.2.3 Limite de Detecção e Quantificação

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para Ca, Zn, Mg, Cu e Fe foram determinados e são apresentados na Tabela 2-7. Então, pode-se definir a faixa de trabalho e a faixa linear deste método, que também estão mostrados na Tabela 2-7.

5.2.4 Tendência e Recuperação

A tendência foi avaliada comparando as concentrações de Ca, Zn e Mg em amostras de óleo lubrificante novo e usado utilizando o método proposto e o método normatizado ASTM D4628 (2016) empregando diluição com querosene e leitura no FAAS. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 2-9. Também são apresentados nesta tabela os resultados da quantificação de Cu e Fe nas amostras de óleos lubrificantes usados.

Tabela 2-9. Concentrações de Ca, Zn, Mg, Cu e Fe ($\mu\text{g g}^{-1}$) em óleos lubrificantes novos e usados.

Amostras	Método Proposto					Método ASTM D4628		
	Ca	Zn	Mg	Cu	Fe	Ca	Zn	Mg
ON-01	2398 ± 34	943 ± 15	9,6 ± 0,2	-	-	2358 ± 32	910 ± 15	11,8 ± 0,4
ON-02	1957 ± 16	872 ± 6	3,8 ± 0,1	-	-	1945 ± 31	872 ± 4	3,8 ± 0,2
ON-03	2249 ± 27	951 ± 8	9,0 ± 0,7	-	-	2342 ± 41	947 ± 20	10 ± 1
ON-04	2013 ± 139	822 ± 4	19 ± 3	-	-	1991 ± 27	739 ± 38	19 ± 2
ON-05	1683 ± 47	810 ± 7	7,3 ± 0,2	-	-	1789 ± 12	710 ± 10	8,1 ± 0,8
ON-06	2979 ± 103	802 ± 65	12,9 ± 0,3	-	-	3058 ± 24	788 ± 29	14,7 ± 0,4
ON-07	1865 ± 92	813 ± 49	4,2 ± 0,4	-	-	1909 ± 40	935 ± 25	4,7 ± 0,2
ON-08	2305 ± 70	940 ± 49	8,8 ± 0,3	-	-	2310 ± 58	878 ± 6	9,4 ± 0,2
OU-01	2088 ± 35	1200 ± 204	34 ± 3	15 ± 2	27 ± 2	1990 ± 98	1152 ± 23	32,4 ± 0,6
OU-02	2931 ± 64	778 ± 71	22,1 ± 0,3	10 ± 1	18 ± 1	2985 ± 155	808 ± 68	23 ± 1
OU-03	1642 ± 109	980 ± 72	8,7 ± 0,4	103 ± 7	38 ± 2	1559 ± 134	572 ± 26	8,8 ± 0,2
OU-04	2351 ± 10	1114 ± 55	18,4 ± 0,2	7 ± 1	106 ± 2	2215 ± 139	1086 ± 58	19 ± 1
LU-1209	2080 ± 95	753 ± 36	8,7 ± 0,5	-	-	1901 ± 138	788 ± 18	8,4 ± 0,3

Calculando a tendência, utilizando a média das concentrações obtidas, do método proposto em relação ao método normalizado, foram obtidas porcentagens variando de 94,1 a 109,4 % para Ca, de 87,0 a 114,4 % para Zn e de 81,4% a 104,9% para Mg. A amostra OU-03 foi desconsiderada no cálculo da tendência para o elemento zinco, pois observou-se uma diferença grande entre os valores obtidos pelos dois métodos, isso pode ter acontecido devido a alguma perda durante o transporte da amostra para UFES ou algum erro relacionado ao manuseio da amostra durante a realização de seu preparo pelo método normalizado. Comparando-se estatisticamente os dois métodos aplicando-se o teste F e o teste-t, não há diferença significativa para nenhum dos elementos em um intervalo de 95% de confiança, para cálcio $F_{\text{cal}} (1,14) < F_{\text{tal}} (2,69)$ e $t_{\text{cal}} (0,58) < t_{\text{tal}} (2,06)$, para zinco $F_{\text{cal}} (1,32) < F_{\text{tal}} (2,69)$ e $t_{\text{cal}} (1,33) < t_{\text{tal}} (2,06)$ e para magnésio $F_{\text{cal}} (1,10) < F_{\text{tal}} (2,69)$ e $t_{\text{cal}} (1,93) < t_{\text{tal}} (2,06)$.

Outra forma de avaliação da tendência do método é feita por ensaios de recuperação, para isto as amostras foram fortificadas em níveis diferentes da curva de calibração e os resultados são apresentados na Tabela 2-7.

O Guia do INMETRO (2016) sugere como critérios de aceitação da recuperação o que é descrito pela AOAC (2016), nas quais as concentrações utilizadas devem ter recuperações de 80 a 110%, logo o método proposto tem uma ótima recuperação.

Os resultados cedidos do ensaio interlaboratorial da amostra LU-1209 utilizando a norma ASTM D5185, foram $2055,4 \pm 119,6 \mu\text{g g}^{-1}$ para Ca, $797,0 \pm 59,0 \mu\text{g g}^{-1}$ para Zn e $8,5 \pm 1,7 \mu\text{g g}^{-1}$ para Mg. Para esta amostra foram obtidas recuperações de 101,2% para Ca, 94,5% para Zn e 102,3% para Mg, o que corrobora com o que foi descrito anteriormente.

Na Tabela 2-9 nota-se que as concentrações de Ca, Zn e Mg variam nas amostras dos óleos novos ON-01 a ON-06 por serem de fabricantes diferentes. As amostras ON-07 e ON-08 são do mesmo fornecedor que ON-02 e ON-01, respectivamente, porém de lotes diferentes, isto pode explicar a proximidade nos valores de suas concentrações. Para os óleos usados também são observadas variações nos valores das concentrações de Ca, Zn e Mg.

As amostras OU-01 e 02 foram retiradas de postos de gasolina, sendo recolhidas de uma mistura de óleos usados de vários carros. As duas outras amostras foram obtidas em oficinas mecânicas, sendo que a amostra OU-03 foi retirada de dentro de um carro novo, com 1 ano de uso, e a OU-04 de um carro antigo, com de 10 anos de uso, contudo não foi obtida a amostra de óleo novo que foi colocada nos mesmos antes do uso. Além

disso, uma diferença foi observada na concentração de cobre na amostra OU-03 e de ferro na amostra OU-04 em relação à quantificação das outras amostras. O maior teor de ferro encontrado na amostra OU-04 pode ser devido ao desgaste ocorrido em decorrência longo período de uso do carro.

O método validado apresenta valores concordantes com o método de referência, e oferece vantagens frente ao método normalizado e a trabalhos encontrados na literatura como o uso de ácidos mais diluídos, menor tempo de digestão, além do menor consumo de reagentes e geração de resíduos. Adicionalmente, possibilita o uso de padrões inorgânicos e também utiliza como técnica de quantificação a FAAS, diminuindo o custo operacional, quando comparada a outras técnicas espectrométricas.

6. Conclusões

O método de digestão de amostras de óleo lubrificante assistido por radiação micro-ondas em fornos com cavidade foi otimizado utilizando planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} com ponto central. As melhores condições experimentais encontradas foram uma massa de 100 mg de amostra, mistura ácida utilizando ácido diluído (5,0 mL de HNO_3 ; 1 mL de H_2O e 1 mL H_2O_2), tempo de pré-digestão a frio de 30 min e tempo de programa de aquecimento de 20 min, sendo 12 min de rampa e 8 min de patamar.

O método proposto foi validado para Ca, Zn, Mg, Cu e Fe sendo avaliadas: linearidade, efeito de matriz, precisão (repetibilidade e precisão intermediária), sensibilidade, faixa de trabalho e faixa linear, tendência e recuperação, LD e LQ.

O método validado para Ca, Zn e Mg foi comparado estatisticamente com o método normatizado ASTM D4628 (2016) não apresentando diferença significativa entre eles. Esta metodologia apresentou bons limites de detecção e quantificação, exatidão, precisão e sensibilidade, além de utilizar, pela primeira vez ácidos mais diluídos para a quantificação desses elementos, gerando resíduos e digeridos menos ácidos, sendo então, uma ótima alternativa para o monitoramento desses elementos em amostras de óleos lubrificantes novos e usados.

Capítulo 3 – Desenvolvimento e Validação de Sistema Aquoso Bifásico (SAB) para Determinação Simultânea de Zn e Ca em Óleos Lubrificantes Novos e Usados por FAAS.

1. Introdução

Neste capítulo é apresentada a otimização e a validação de um método ambientalmente amigável para quantificação de zinco e cálcio em amostras de óleos lubrificantes novos e usados utilizando, pela primeira vez, o óleo lubrificante no sistema aquoso bifásico (SAB) e o agente extrator ditizona associado ao SAB. Os efeitos das variáveis experimentais pH, concentração do extrator, natureza do eletrólito, natureza do copolímero, comprimento da linha de amarração (CLA) e razão mássica entre a fase superior (FS) e a fase inferior (FI) sobre a porcentagem de extração de Zn(II) no SAB foram avaliados. Adicionalmente, a metodologia otimizada foi utilizada para quantificação de cálcio e validada para ambos os metais. Após a validação, este método foi aplicada na quantificação simultânea de Zn(II) e Ca(II) em amostras de óleos lubrificantes novos e usados e os resultados obtidos comparados com os resultados da metodologia normalizada ASTM D5185 (2013) e ASTM D4628 (2016). O método proposto é uma alternativa simples, rápida, eficiente e segura para monitoramento de zinco e cálcio em óleos lubrificantes, comparado com os métodos utilizados na indústria petroquímica.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Sistemas Aquosos Bifásicos: princípios e aplicação para metais

Uma metodologia ambientalmente amigável para extração de metais, que vem sendo apresentada na literatura, são os sistemas aquosos bifásicos (SAB). Vários trabalhos são reportados, por ser uma excelente técnica para pré-concentração, purificação e separação de diferentes solutos (ANDRADE et al., 2011).

Os SAB são formados espontaneamente, sob determinadas condições termodinâmicas (temperatura, pressão e concentração), pela mistura de duas soluções aquosas de (i) um polímero e um eletrólito, (ii) dois polímeros ou (iii) dois eletrólitos fisicamente incompatíveis.

No caso do sistema ser constituído por um polímero e um eletrólito, sistema mais comum utilizado em estudos de particionamento de metais (RODRIGUES et al., 2008), o processo de separação das fases resulta, na maioria dos casos, em um sistema heterogêneo composto por duas fases imiscíveis, sendo a fase superior (FS) rica em polímero (ou pobre em eletrólito) e a fase inferior (FI) rica em eletrólito (ou pobre em polímero), tendo um elevado teor de água em ambas as fases (LACERDA et al., 2009b; RODRIGUES et al., 2010; SILVA et al., 2006a), como apresentado no exemplo da Figura 3-1.

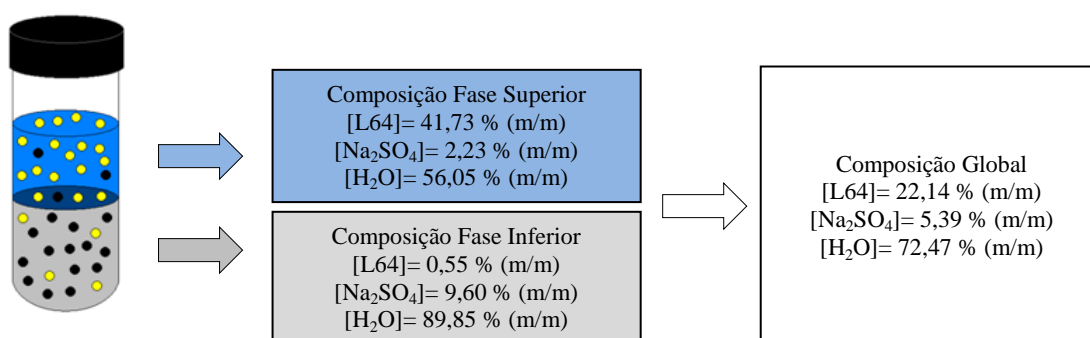


Figura 3-1. Composições para um sistema aquoso bifásico formado por L64 + sulfato de sódio + água a 25 °C (RODRIGUES, 2012 - Adaptada).

A composição química de um sistema aquoso bifásico é geralmente representada por um diagrama de fases retangular. Na Figura 3-2 é apresentado um exemplo de um diagrama para um sistema formado por um polímero e sal inorgânico, onde a concentração de eletrólito se encontra no eixo das abscissas e a concentração do polímero no eixo das ordenadas. Estas concentrações são geralmente apresentadas em porcentagem mássica, % (m/m) (RODRIGUES, 2012). Como descrito por Iqbal e colaboradores (2016), “o diagrama de fases é como uma impressão digital para um sistema, que sob condições específicas (por exemplo, temperatura e pH) é único e mostra a área potencial de trabalho de SAB”.

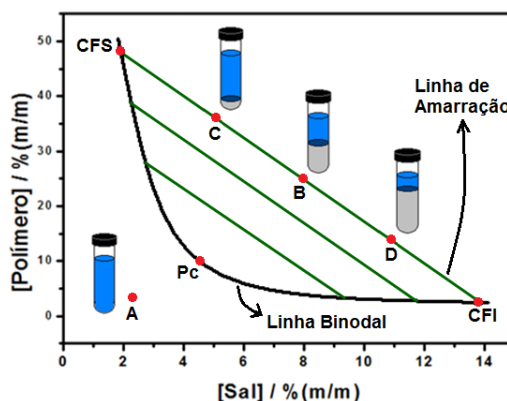


Figura 3-2. Diagrama de fase retangular de um SAB formado por polímero e eletrólito (RODRIGUES, 2012 - Adaptada).

Nestes diagramas encontram-se conjuntos de informações importantes para o entendimento das características do sistema como a concentração dos componentes do sistema para a formação do sistema bifásico (RODRIGUES, 2012; IQBAL et al.; 2016). A construção dos diagramas pode ser realizada por vários métodos, sendo mais empregados os métodos que aplicam a titulação turbidimétrica seguida pela quantificação de polímero, sal e água de cada fase (RODRIGUES, 2012; SANTOS, 2014; BORGES, 2014).

O diagrama mostra a linha binodal (LB), que separa a região na qual o sistema é constituído por uma única fase (abaixo da linha) da região na qual o sistema é formado por duas fases imiscíveis (acima da linha). A posição da linha binodal pode ser afetada por diferentes fatores como o tipo e a massa molar do polímero, a natureza química do sal, temperatura e o pH do meio (SILVA et al., 2005; IQBAL et al., 2016).

Além da linha binodal, na Figura 3-2, também é possível identificar as linhas de amarração (LA), que fornecem as composições das duas fases em equilíbrio termodinâmico, representadas pelos pontos CFS (composição da fase superior) e CFI (composição da fase inferior). Ao longo da mesma LA, em qualquer composição global, todas as propriedades termodinâmicas intensivas (índice de reflexão, condutividade, densidade, composição, entre outras) de cada fase se mantêm constantes, enquanto que as propriedades extensivas (volume, capacidade calorífica, massa, etc.) variam (SILVA et al., 2006a; RODRIGUES, 2012; SANTOS, 2014).

Por exemplo, na Figura 3-2, os pontos de composição global B, C e D terão uma mesma composição de fase superior, identificada pelo ponto CFS, e uma mesma composição de fase inferior, dada por CFI, por estarem na mesma LA. Em compensação, a propriedade termodinâmica extensiva volume das fases varia, sendo diferentes em cada um destes pontos. Pontos localizados no ponto médio da LA (ponto B) possuem a massa da FS igual à massa da FI; porém à medida que se desloca ao longo da linha de amarração, de B em direção à parte superior do diagrama (mais próximos a CFS) obtêm-se composições globais que formarão SAB com maior volume de fase superior (ponto C). De forma análoga, deslocando de B em direção à parte inferior do diagrama (mais próximos a CFI), observa-se o contrário, ou seja, obtêm-se composições globais que formarão SAB com maior volume de fase inferior (ponto D) (RODRIGUES, 2012; BORGES, 2014; SANTOS, 2014).

Na literatura podem ser encontrados vários diagramas de fases já desenvolvidos, empregando-se diferentes polímeros e eletrólitos, porém pode-se afirmar que ainda existem vários SAB e diagramas a serem estudados.

Outro parâmetro termodinâmico que pode ser obtido a partir do diagrama de fases é o comprimento da linha de amarração (CLA), que expressa a diferença entre as propriedades termodinâmicas intensivas entre as fases superior e inferior. Este parâmetro é calculado a partir das diferenças nas concentrações dos componentes de cada fase, de acordo com a Equação 3-1.

$$CLA = [(C_P^S - C_P^I)^2 + (C_S^S - C_S^I)^2]^{1/2} \quad (3-1)$$

onde C_P^S e C_P^I são as concentrações do polímero e C_S^S e C_S^I são as concentrações do sal nas fases superior e inferior, respectivamente. À medida que o valor do CLA aumenta, maior será a diferença entre as propriedades intensivas das fases, ou seja, maior é a eficiência na extração e/ou partição do analito de interesse, desde que este analito tenha afinidade por uma das fases (SILVA et al., 2006a). E à medida que este valor diminui, as composições das duas fases do sistema se aproximam do ponto crítico (Pc), onde a diferença entre as propriedades termodinâmicas dessas fases diminui. Caso esta redução continue, a linha de amarração se reduz a um ponto (Pc) no qual as propriedades termodinâmicas intensivas são iguais, ou seja, o sistema se apresentará monofásico (RODRIGUES, 2012; BORGES, 2014; SANTOS, 2014).

O SAB é uma técnica de extração líquido-líquido alternativa que apresenta como vantagens (ROGERS et al., 1993; RODRIGUES, 2012; RUY, 2007; SILVA et al., 2006a; SANTOS, 2014):

- ser um método ambientalmente amigável, cujos constituintes são atóxicos, não inflamáveis, não cancerígenos, podendo ser também, em alguns casos, biodegradáveis e reutilizáveis,
- reduzir drasticamente a geração de resíduos perigosos,
- ser formado por componentes comercialmente acessíveis e de baixo custo, sendo seu principal componente a água,
- ter a possibilidade de aplicação em larga escala,
- apresentar um curto tempo de separação de fases, propiciando, assim, uma redução significativa no tempo gasto durante o processo,
- ser um método simples que pode ser combinado com outras técnicas; e

- possuir capacidade de extrair tanto espécies carregadas quanto neutras para a fase superior (FS), ao passo que na extração tradicional por solventes orgânicos apenas espécies neutras podem existir na fase orgânica.

Embora o sistema aquoso bifásico tenha sido descoberto em 1896 por Beijerinck et al., a primeira pesquisa envolvendo sua aplicação na partição de íons metálicos e o estudo da influência de extratores solúveis em água sobre a sua eficiência foi publicada somente em 1984 por Zvarova e colaboradores (1984). De acordo com a literatura, não só a concentração e o tipo do extrator afeta o comportamento de partição e/ou de separação de íons metálicos no SAB, mas também outras variáveis, tais como a natureza química do polímero e do eletrólito, pH, temperatura, CLA (RUY, 2007; RODRIGUES et al., 2008).

Rogers et al. (1996), na década de 1990, demonstraram a influência de alguns desses parâmetros do sistema no particionamento de íons metálicos e relataram que os SAB eram limitados ao uso de extratores hidrossolúveis, tais como os halogenetos, tiocianatos, arsenazo III, alizarina e outros. A descoberta dos SAB formados por copolímeros tribloco, por Rodrigues e colaboradores, em 2008, ampliou as possibilidades de aplicação desses sistemas na extração de íons metálicos, pois tornou possível, pela primeira vez, o uso de um complexante pouco solúvel em água (RODRIGUES et al., 2008; LEMOS et al., 2013).

Copolímeros tribloco são um tipo especial de polímero que devido ao seu caráter anfifílico, em soluções aquosas e após a concentração micelar crítica (CMC), apresenta a formação de micelas. As micelas são estruturas constituídas por um núcleo hidrofóbico e uma coroa hidrofílica, que quando empregado no SAB, promovem a solubilização de agentes extratores pouco solúveis em água e seus complexos metálicos hidrofóbicos, pois a fase superior é rica em micelas (ANDRADE et al., 2011; LEMOS et al., 2013; IQBAL et al., 2016).

No estudo da extração de íons metálicos, preferencialmente, os sistemas aquosos bifásicos empregando um polímero (ou copolímero) e um eletrólito são utilizados. A metodologia utilizada é semelhante a técnica de extração líquido-líquido tradicional e pode ser conduzida de três formas: na ausência de qualquer agente extrator, na qual poucos casos são encontrados na literatura; utilizando um complexante ligado ao polímero, que não são comercialmente disponíveis, sendo necessário sintetizá-los; ou finalmente na presença de um agente extrator solúvel ou insolúvel em água, que é a forma mais empregada (SILVA et al., 2006a; RUY, 2007; LACERDA, 2009a).

A forma mais comumente utilizada é o uso de agentes complexantes solúveis ou insolúveis em água, devido ao fato dos complexos formados possuírem elevados coeficientes de partição

para fase rica em polímero, além de elevada constante de estabilidade com íons metálicos (SILVA et al., 2006a; RUY, 2007).

2.2 Copolímeros Tribloco: conceito e propriedades no SAB

Copolímeros em bloco são polímeros onde cada molécula é constituída por dois ou mais segmentos de polímeros simples também chamados de monômeros. Estes copolímeros são classificados pelo número de blocos que cada molécula contém, por exemplo, copolímeros tribloco possuem três blocos de monômeros. Além disso, o número de tipos de monômeros pode ser menor ou igual ao número de monômeros, assim, o copolímero ABA é formado por dois monômeros do polímero A e um do B (NAKASHIMA e BAHADUR, 2006).

Um copolímero em bloco com porções hidrófilas e hidrófobas pertence à classe de agentes tensoativos e, dependendo das características moleculares, pode ser solúvel ou insolúvel em água. Entre as partes hidrofílicas a mais comum é constituída óxido de polietileno (PEO), porém outros blocos solúveis em água tais como ácido poliacrílico e sais de polivinil-piridina podem ser encontrados. O bloco hidrofóbico pode ser formado por óxido de polipropileno (PPO), óxido de polibutileno, óxido de poliestireno, poliestireno, polibutadieno, etc (NAKASHIMA e BAHADUR, 2006).

Uma classe interessante de copolímeros anfifílicos em bloco é de (óxido de polietileno)–(óxido de polipropileno)–(óxido de polietileno), $(\text{PEO})_n\text{-(PPO)}_m\text{-(PEO)}_n$, que são copolímeros triblocos com a estrutura mostrada na Figura 3-3, onde “n” e “m” representam o grau de polimerização dos blocos EO e PO, respectivamente, isto é, quantos monômeros se repetem ao longo do bloco. O óxido de polietileno, parte hidrofílica, está localizada nas extremidades da molécula e o óxido de polipropileno, parte hidrofóbica, no meio da molécula (NAKASHIMA e BAHADUR, 2006; RUY, 2007).

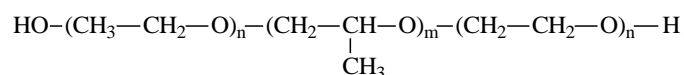


Figura 3-3. Estrutura do copolímero tribloco formado por (óxido de polietileno) – (óxido de polipropileno) – (óxido de polietileno).

Devido ao efeito anfifílico, em soluções aquosas, o copolímero (PEO)-(PPO)-(PEO) acima de determinada concentração micelar crítica (CMC), forma agregados moleculares, chamados de micelas, que são estruturas organizadas e dinâmicas as quais são constantemente formadas e destruídas. Tais micelas são constituídas por um núcleo hidrofóbico, formado pelas

interações dos segmentos PPO, e uma coroa hidrofílica, constituída por segmentos PEO, mostrada na Figura 3-4 para o SAB (RODRIGUES et al., 2008; LEMOS et al., 2013; RUY, 2007; NAKASHIMA e BAHADUR, 2006).

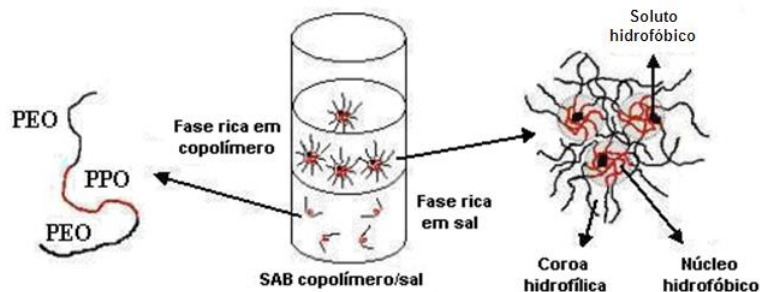


Figura 3-4. Formação das micelas no SAB (Rodrigues, 2008 - Adaptado).

Assim, os copolímeros anfifílicos têm encontrado aplicação generalizada na pesquisa e na indústria (ANDRADE et al., 2011), quando empregados no SAB, promovem a solubilização de agentes complexantes pouco solúveis em água e seus complexos metálicos hidrofóbicos dentro dos núcleos das micelas, pois a fase superior destes SAB são formados por uma fase superior rica em micelas, Figura 3-4 (RODRIGUES et al., 2008; LEMOS et al., 2013).

2.3 Aplicações do SAB na extração de Zn(II) e Ca(II)

Vários trabalhos sobre o uso do SAB para quantificação de elementos estão descritos na literatura. Esta quantificação é apresentada de duas formas, conforme descrito por Rodrigues et al. (RODRIGUES, 2012):

- Pela porcentagem de extração (Equação 3-2):

$$\%E = \frac{(n_{Zn^{+2}})_{FS}}{(n_{Zn^{+2}})_T} \times 100 \quad (3-2)$$

onde $(n_{Zn^{+2}})_{FS}$ é a quantidade de matéria de zinco na fase superior, e $(n_{Zn^{+2}})_T$ é o número de mols total de zinco no sistema ou,

- Pelo coeficiente de distribuição (D_E), para um sistema com iguais massas das fases (Equação 3-3):

$$D_E = \frac{\%E}{100 - \%E} \quad (3-3)$$

Em relação ao uso do SAB para determinação de Zn(II), muitos desses estudos reportam baixas porcentagens de extração ou a presença de zinco na fase inferior (RODRIGUES et al.,

2008; LEMOS et al., 2012; LEMOS et al., 2013; AMMAR et al., 2011; SHIBUKAWA et al., 2001; AKAMA et al., 2000; BULGARIU e BULGARIU, 2013). Outros estudos descrevem porcentagens de extração quantitativas (RODRIGUES et al., 2008, LEMOS et al., 2013; SHIBUKAWA et al., 2001; BULGARIU e BULGARIU, 2007; BULGARIU e BULGARIU, 2008), mas Zn(II) não foi o objetivo principal do estudo ou usam soluções aquosas para estudo (BULGARIU e BULGARIU, 2007; BULGARIU e BULGARIU, 2008). Além disso, a maioria destes estudos utiliza íons haletos e tiocianatos como extratores (RODRIGUES et al., 2008; AMMAR et al., 2011; SHIBUKAWA et al., 2001; AKAMA et al., 2000; BULGARIU e BULGARIU, 2007; BULGARIU e BULGARIU, 2008; BULGARIU e BULGARIU, 2013). Em todos eles, o Zn(II) é determinado em meio aquoso e não em meio a amostra. Alguns dos trabalhos encontrados na literatura estão discriminados na Tabela 3-1 para Zn(II).

Para o íon cálcio, poucos trabalhos sobre SAB são encontrados na literatura. Rogers e colaboradores (1993) fizeram um estudo utilizando éteres de coroa solúveis em água como extratores para a extração de cátions do grupo 1 e 2 (Ba^{+2} , Cs^+ , Sr^{+2} , Rb^+ , Ca^{+2} e Na^+) em SAB formado por PEG 2000 (polietilenoglicol com massa molar média igual a 2000) e NaOH, ou seja, um meio altamente alcalino. Na ausência do extrator, o coeficiente de distribuição do íon cálcio (D_{Ca}) foi igual a 0,020 e na presença do extrator obteve-se um leve aumento para 0,070. Os autores descrevem que a partição para a fase polimérica foi geralmente alcançada após a adição de elevadas concentrações de nitrato de sódio, porém, os resultados de Ca(II) não foram reportados.

Graber e colaboradores (2000) desenvolveram um modelo para a partição de íons metálicos em sistemas aquosos bifásicos. O modelo foi testado para ânions complexos de forma geral BiX_4^- (BiCl_4^- , BiBr_4^- e BiI_4^-) e cátions dos grupos 1 e 2 (Na^+ , Cs^+ , Ba^{+2} , Sr^{+2} e Ca^{+2}), fornecendo um boa correlação em ambos os sistemas. Baixos valores de coeficiente de distribuição foram encontrados para Ca(II) em todos os sistemas estudados (PEG 2000+ K_2CO_3 , PEG 2000 + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, PEG 2000 + NaOH).

Recentemente, Santos e colaboradores (2015) descreveram a remoção seletiva de Ca de soluções de sulfatos contendo magnésio e níquel, utilizando SAB formado pelo copolímero L64 e tartarato de sódio. O extrator (Cyanex 272, 1N2N e PAN) e o pH (1, 6 e 11) foram estudados. Os autores descreveram que o método mostrou que não é necessário o uso de reagente extrator. O cálcio foi totalmente removido de soluções altamente acidificadas (pH = 1-2) e se mostrou eficiente para tratar soluções com níveis baixos e altos de concentração.

Tabela 3-1. Revisão Bibliográfica da extração de Zn(II) por SAB.

SAB	Íons estudados	Extrator	pH	%E _{máx} Zn (valores aproximados)	Referência
Brometo de tetrabutil amônio + (NH ₄) ₂ SO ₄ + Água	Co(II), Cd(II), Fe(III), Cu(II) e Zn(II)	-	3	23,7%	AKAMA et al., 2000
PEG4000 + Na ₂ SO ₄ + Água	Mn(II); Fe(III); Co(II); Ni(II); Cu(II); Zn(II), Cd(II) e Li(I)	I ⁻ SCN ⁻	0,1g de 1% de H ₂ SO ₄	0% 100%	SHIBUKAMA et al., 2001
PEG4000 + Na ₂ SO ₄ + Água	Mn(II); Fe(III); Co(II); Ni(II); Cu(II); Zn(II), Cd(II) e Li(I)	SCN ⁻	0,1g de 1% de H ₂ SO ₄	100%	SHIBUKAMA et al., 2001
PEG1550 + (NH ₄) ₂ SO ₄ + Água	Zn(II)	Cl ⁻	2,05	90%	BULGARIU e BULGARIU, 2007
L35 + Na ₂ SO ₄ + Água	Ni(II); Fe(III); Cd(II) Co(II); Cu(II) e Zn(II)	SCN ⁻	-	95%	RODRIGUES et al., 2008
L35 + Na ₂ SO ₄ + Água	Ni(II); Fe(III); Cd(II) Co(II); Cu(II) e Zn(II)	I ⁻	-	0%	RODRIGUES et al., 2008
L35 + Na ₂ SO ₄ + Água	Ni(II); Fe(III); Cd(II) Co(II); Cu(II) e Zn(II)	1N2N	11	30%	RODRIGUES et al., 2008
PEG1550 + (NH ₄) ₂ SO ₄ + Água	Zn(II)	SCN ⁻	2,0 3,1	100%	BULGARIU e BULGARIU, 2008
PEG300 + KCl + Água	Zn(II) e Cu(II)	-	3	30%	AMMAR et al., 2011
L35 + MgSO ₄ + Água	Cu(II), Fe(III), Co(II), Ni(II) e Zn(II)	PAN	11	70%	LEMOS et al., 2012
PEG4000 + Na ₂ SO ₄ + Água	Hg(II), Cd(II) e Zn(II)	I ⁻	4,65	11,6%	BULGARIU e BULGARIU, 2013
PEG4000 + (NH ₄) ₂ SO ₄ + Água	Hg(II), Cd(II) e Zn(II)	I ⁻	7,25; 4,65; 3,25; 2,15	18%	BULGARIU e BULGARIU, 2013
L64 + MgSO ₄ + Água	Cu(II) e Zn(II)	PAN	11	98%	LEMOS et al., 2013
L64 + Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆ + Água	Cu(II) e Zn(II)	PAN	11	90%	LEMOS et al., 2013

PEG: polietileno glicol; PAN: 1-(2-piridilazo)-2-naftol; 1N2N: 1-nitroso-2-naftol.

3. Objetivos

O objetivo geral deste capítulo foi desenvolver e validar um método analítico rápido e ambientalmente amigável para a quantificação de Zn(II) e Ca(II) por espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS) em amostras de óleo lubrificante de motor empregando sistemas aquosos bifásicos (SAB) como forma de preparo de amostras. .

Os objetivos específicos foram:

- Estudar a extração de Zn(II) em óleo lubrificante utilizando o sistema aquoso bifásico;
- Investigar a influência dos parâmetros experimentais quantidade de agente extrator, pH, natureza química do eletrólito e do polímero, comprimento da linha de amarração, razão mássica das fases do SAB na eficiência de extração dos Zn(II);
- Verificar se o sistema otimizado para Zn(II) é adequado para a quantificação de Ca (II);
- Validar a metodologia proposta, avaliando os parâmetros de validação precisão (repetibilidade e precisão intermediária), veracidade, linearidade, seletividade (efeito de matriz), limites de detecção e quantificação, dentre outras.
- Comparar a metodologia proposta com a metodologia normatizada definida pela legislação;
- Aplicar o método validado na análise de diferentes amostras de óleos lubrificantes novos e usados.

4. Materiais e Métodos

4.1 Instrumentação Analítica

As determinações das concentrações de Zn(II) e Ca(II) pelo método proposto foram realizadas em um Espectrofotômetro de Absorção Atômica por Chama (FAAS UFMG), marca Agilent Technologies, modelo SpectrAA-200. E as quantificações de Zn(II) pelo método ASTM D 5185 e de Ca(II) pelo método ASTM D4628 foram realizadas por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES), marca Perkin Elmer, modelo 5300 – DV e um Espectrofotômetro de Absorção Atômica por Chama (FAAS UFES), marca Analytical Jena, modelo ZEE nit 700, respectivamente. Os parâmetros operacionais estabelecidos para quantificação de Zn e Ca utilizando as técnicas de ICP OES e

FAAS (UFMG e UFES) estão listados na Tabela 3-2. Para as duas técnicas, zinco foi quantificado no comprimento de onda de 213,9 nm e cálcio no comprimento de onda de 422,7 nm.

As amostras foram pesadas uma balança analítica (SHIMADZU, modelo AUW220D, Japão) com uma incerteza de $\pm 0,0001$ g. Uma centrífuga (FANEN, modelo Excelsa II 206 BL, São Paulo, Brasil) foi utilizada para separação das fases do SAB e um banho termostático (Quimis Aparelhos Científicos LTDA, modelo Dubnoff, São Paulo, Brasil) foi utilizado para manter o equilíbrio térmico do sistema. Para regular o pH das soluções foi utilizado um pHmêtro (Marte, modelo MB-10, São Paulo, Brasil) e para agitação de soluções estoque do SAB, um agitador magnético com aquecimento (Quimis Aparelhos Científicos LTDA, modelo Q261M23, São Paulo, Brasil).

Tabela 3-2. Parâmetros Instrumentais utilizados na determinação de Zn(II) e Ca(II) por FAAS e ICP OES.

ICP OES		
Potência (kW)	1,5	
Radio frequência do gerador (MHz)	47	
Vazão do gás do plasma (L min ⁻¹)	15,0	
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	0,4	
Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)	0,68	
Vazão da amostra (L min ⁻¹)	1,5	
Tempo de integração (s)	0,1	
Tempo de estabilização (s)	45	
Câmara de nebulização	CyclonicChamberBaffled4mm	
Nebulizador	GemConeNebulizer – Lo	
Replicatas	3	
FAAS UFMG	Zn(II)	Ca(II)
Corrente da lâmpada (mA)	10	7
Resolução espectral (nm)	1,0	0,5
Composição da chama oxidante* / C ₂ H ₂ (L min ⁻¹)	13,5 / 2,0	10 / 7,2
Replicatas	3	3
FAAS UFMG	Ca(II)	
Corrente da lâmpada (mA)	3	
Resolução espectral (nm)	0,5	
Composição da chama oxidante* / C ₂ H ₂ (L h ⁻¹)	180 / 225	
Replicatas	3	

*Oxidante: ar comprimido (Zn) e acetileno (Ca).

4.2 Materiais, Reagentes e Soluções

Todos os reagentes empregados foram de grau analítico. Os copolímeros tribloco usados foram o L64, com massa molar média numérica igual a 2900 g mol^{-1} e fórmula molecular $(\text{EO})_{13}(\text{PO})_{30}(\text{EO})_{13}$, e L35, com massa molar média numérica igual a 1900 g mol^{-1} e fórmula molecular $(\text{EO})_{11}(\text{PO})_{16}(\text{EO})_{11}$, fabricados pela Aldrich (St. Louis, MO, EUA).

Os reagentes utilizados foram tartarato de sódio dihidratado ($\text{C}_4\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) fabricado pela Vetec Química Fina LTDA (Rio de Janeiro, Brasil), cloreto de zinco (ZnCl_2) fabricado pela Aldrich (St. Louis, MO, EUA), sulfato de sódio decahidratado ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) fabricado pela Synth (São Paulo, Brasil), difeniltiocarbazona (ditizona, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$) fabricada pela Merck (Rio de Janeiro, Brasil), citrato de sódio dihidratado ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) fabricado pela Isofar Indústria e Comércio de Produtos Químicos LTDA (Rio de Janeiro, Brasil) e cloreto de cálcio (CaCl_2) fabricado pela Dinâmica Química Contemporânea LTDA (São Paulo, Brasil). Para o ajuste do pH das soluções preparadas para a realização dos experimentos foram utilizados ácido nítrico 65% (HNO_3) e hidróxido de sódio em micropérolas (NaOH), fabricados pela Vetec Química Fina LTDA (Rio de Janeiro, Brasil).

As soluções de referência para calibração instrumental do FAAS (UFMG) foram preparadas a partir de diluições adequadas de soluções estoque contendo $(1000 \pm 4) \text{ mg L}^{-1}$ de Zn(II) e Ca(II) fabricada pela Sigma Aldrich (Steinheim, Suíça). Para a análise no ICP OES, seguindo a metodologia normalizada ASTM D5185, as amostras de óleos novos e usados foram diluídas com xileno fabricado pela Vetec Química Fina LTDA (Rio de Janeiro, Brasil) e todas as soluções de referência foram preparadas a partir de uma solução multielementar contendo $100 \mu\text{g g}^{-1}$ de matriz em óleo mineral de viscosidade de 75 cSt (VHG Labs). Ítrio ($1000 \mu\text{g g}^{-1}$) foi utilizado como padrão interno (Spex Sample Preparation, Metuche, NJ, EUA). Para a análise no FAAS (UFES), seguindo a metodologia normalizada ASTM D4628, as amostras de óleos novos e usados foram diluídas com querosene fabricado pela Sigma Aldrich (São Paulo, Brasil) e todas as soluções de referência foram preparadas a partir de uma solução multielementar contendo $300 \mu\text{g g}^{-1}$ de Ca em óleo mineral de viscosidade de 75 cSt (VHG Labs). Óleo mineral isento de metais de viscosidade 4cSt a 100°C (Sigma Aldrich, São Paulo, Brasil) foi utilizado para a correção das viscosidades.

Para o preparo de todas as soluções aquosas foi utilizada água ultra pura em sistema Direct-Q 3 (Millipore, França) com resistividade $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$. Todos os materiais, vidrarias e recipientes de amostras utilizados ao longo do trabalho foram previamente limpos em solução

de ácido nítrico 10 % (v/v), permanecendo em banho ácido por pelo menos 12 h, e lavados posteriormente com água ultra pura em abundância. As soluções de referência da curva analítica, assim como as amostras de SAB, foram armazenadas em frascos de polietileno transparente até o momento da análise.

4.3 Coleta das amostras

Oito amostras de óleos lubrificantes novos de motor, 20W/50 (API SJ), foram compradas em postos de gasolina e supermercados e quatro óleos usados foram obtidos de postos de gasolina e oficinas mecânicas nos Estados de Minas Gerais e Espírito Santo. As amostras de óleos novos foram ordenadas como ON-01 a ON-08 e as de óleos usados como OU-01 a OU-04. A amostra ON-01 foi utilizada para otimização e validação do procedimento empregando SAB e, posteriormente, o método foi aplicado para as outras amostras. Um óleo lubrificante de referência (LU-1209, amostra de teste interlaboratorial ASTM) foi usado para checar a veracidade do método.

4.4 Metodologia

4.4.1 Construção do Sistema Aquoso Bifásico

Os estudos de otimização da extração de Zn(II) foram conduzidos em meio aquoso e todas as amostras foram preparadas em triplicatas. O SAB foi preparado pela mistura de quantidades previamente definidas de solução de copolímero tribloco (L64 ou L35) e solução estoque de sal (sulfato, citrato ou tartarato de sódio), cujos dados de composições de fases foram obtidos a partir de diagramas de fases descritos na literatura, Tabela 3-3 (SILVA et al., 2006b; RODRIGUES et al., 2009; ANDRADE et al., 2011).

Após a mistura das soluções estoque, os SAB foram agitados manualmente por 3 min, centrifugados por 15 min a 3000 rpm, para acelerar a separação das fases e mantidos em um banho termostático a 25,0 °C por aproximadamente 30 min, para que o equilíbrio termodinâmico fosse alcançado. Em seguida, a fase superior foi recolhida com auxílio de uma seringa e diluída dez vezes para a determinação da concentração de Zn(II) por FAAS. As soluções analíticas foram preparadas utilizando-se como solvente uma solução de copolímero na mesma concentração das amostras já diluídas, com o intuito de compatibilizar as amostras

com os padrões. A porcentagem de extração (%E) do Zn(II) foi calculada de acordo com a Equação 3-2.

Tabela 3-3. Composição em % (m/m) de copolímero (m_p) e sal (m_s) no sistema aquoso bifásico a 25 °C.

SAB	CLA %(m/m)	Global		Fase Superior		Fase Inferior		Referências
		m_p	m_s	m_p	m_s	m_p	m_s	
L35+Na ₂ SO ₄ +H ₂ O	46,79	24,74	8,29	46,91	0,82	2,56	15,75	SILVA et al., 2006b
L64+Na ₂ SO ₄ +H ₂ O	33,55	17,76	5,84	34,31	3,10	1,21	8,58	RODRIGUES et al., 2009
	41,83	21,14	5,92	41,73	2,23	0,55	9,60	
L64+C ₄ H ₄ Na ₂ O ₆ +H ₂ O	41,28	22,87	8,44	43,03	4,01	2,70	12,86	ANDRADE et al., 2011
L64+C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ +H ₂ O	42,56	22,18	7,28	42,99	2,84	1,37	11,72	ANDRADE et al., 2011

Para se avaliar o efeito da concentração de ditizona no sistema, seis razões molares entre as concentrações de ditizona e Zn(II) foram estudadas: [HDz]/[Zn] = 0:1; 1:1; 3:1; 5:1; 7:1 e 10:1. As soluções de ditizona contendo as concentrações de 0,000 a 0,900 mmol kg⁻¹ foram preparadas utilizando como solvente as soluções estoque de copolímero, enquanto que as soluções contendo 0,090 mmol kg⁻¹ de ZnCl₂ foram preparadas utilizando as soluções estoque dos sais. Os ensaios dos brancos foram preparados em condições idênticas aos demais sistemas, exceto, pela ausência de analito na solução salina.

O pH das soluções utilizadas no preparo dos SAB normalmente afetam a porcentagem de extração do íon (LACERDA et al., 2009a; RODRIGUES et al., 2008; LEMOS et al., 2012). Este parâmetro foi estudado em soluções com pH variando de 3,0 a 12,0. As soluções estoque foram previamente preparadas utilizando água ultrapura com pH ajustado (3,0; 6,0; 9,0; 12,0) para meio ácido (com HNO₃) ou meio básico (NaOH), de acordo com as condições experimentais avaliadas.

Por fim, a extração de Zn(II) em SAB também foi avaliada nas seguintes razões mássicas entre a fase superior (FS) e inferior (FI): 0,5; 0,75 e 1.

4.4.2. Extração de zinco e cálcio em amostras de óleo lubrificante usando SAB

Após a otimização do sistema, o procedimento foi aplicado para determinação de Zn(II) e Ca(II) em amostras de óleo lubrificante. Os SAB foram preparados, em triplicata, com

solução estoque de copolímero L64 contendo 0,900 mmol kg⁻¹ de ditizona e solução estoque de Na₂SO₄ de acordo com os parâmetros previamente otimizados. Em seguida, ao SAB foram adicionados aproximadamente 0,012 g de óleo lubrificante. Os ensaios dos brancos foram preparados sob as mesmas condições, mas sem o óleo. Depois, os SAB foram agitados manualmente por 3 min, centrifugados por 15 min a 3000 rpm e mantidos em um banho termostático a 25,0 °C por aproximadamente 30 min. Então, a fase superior e a fase inferior foram recolhidas com auxílio de uma seringa e diluídas dez vezes para a determinação da concentração de zinco (na FS) e cálcio (na FI) por FAAS.

4.4.3 Validação do SAB

O método otimizado para quantificação de Zn(II) e Ca(II) em óleos lubrificantes utilizando sistemas aquosos bifásicos foi validado seguindo as orientações dos guias DQO-CGCRE-008 do INMETRO (2016) em concordância com as recomendações da IUPAC (THOMPSON et al., 2002).

4.4.3.1 Linearidade e Sensibilidade

A avaliação da linearidade foi realizada preparando-se três curvas de calibração, no mesmo dia, em níveis de concentração de zinco no SAB de 0,200; 0,400; 0,600; 0,800; 1,000; 1,200 e 1,400 µg g⁻¹ e para cálcio de 0,800; 1,600; 2,400; 3,200; 4,000 µg g⁻¹; com três replicatas independentes de cada nível e foram analisadas em ordem aleatória. Brancos da curva de calibração foram preparados, também em triplicata, para as três curvas.

A linearidade foi verificada de acordo com os procedimentos propostos por Souza e Junqueira (2005). Para estimar os parâmetros da regressão linear foi utilizado o método dos mínimos quadrados ordinários (MMQO). Foi verificado se havia a presença de valores discrepantes para cada nível de concentração pelo teste de resíduos Jackknife, e a homoscedasticidade pelo teste de Levene. Além disso, também foram avaliadas a normalidade (Teste de Ryan-Joiner), a independência dos resíduos da regressão (Teste de Durbin-Watson) e a linearidade pela realização da análise da variância (ANOVA) na regressão. A sensibilidade foi expressa como a inclinação da curva de calibração após o emprego do MMQO, como descrito no guia do INMETRO (2016).

4.4.3.2 Seletividade

A seletividade foi avaliada pelo teste de efeito de matriz e de interferentes, este último só foi avaliado para o íon zinco. No efeito de matriz foram comparadas as inclinações das curvas de adição de padrão. Para isto, foram preparados, em triplicata, dois grupos de amostras que continham a mesma quantidade de analito para cada nível de concentração, sendo que em um grupo incluiu-se a matriz da amostra e o outro grupo não, chamados de curva com e sem matriz, respectivamente (INMETRO, 2016). As amostras foram analisadas no mesmo dia e em ordem aleatória. As curvas obtidas do analito com e sem matriz foram analisadas quanto à normalidade e homoscedasticidade dos resíduos e ajuste do modelo linear. Os resultados foram representados no mesmo gráfico em função da concentração do analito adicionado e as inclinações destas curvas de regressão foram comparadas utilizando o teste F, para avaliar a homogeneidade das variâncias dos resíduos da regressão, e pelo teste-*t* com variâncias combinadas avaliando a igualdade ou não das inclinações (SOUZA e JUNQUEIRA, 2005).

O teste de interferentes para zinco foi conduzido adicionando uma solução multi-metal ao SAB que continha Ni, Cu, Cd, Fe, Pb, Mn, Co e Al. Foram realizados testes em três concentrações diferentes de cada elemento: 2, 10 e 20 $\mu\text{g g}^{-1}$.

4.4.3.3 Limite de Detecção, limite de quantificação, faixa de trabalho e faixa de trabalho linear

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados a partir dos ensaios de dez replicatas independentes de brancos de SAB. Com os valores do LQ e LD, e a avaliação da linearidade pôde-se estimar a faixa de trabalho e a faixa de trabalho linear.

4.4.3.4 Precisão

A precisão, sob condições de repetibilidade e precisão intermediária, foi determinada para três níveis de concentração dentro da curva de calibração (0,0 - 1,4 $\mu\text{g g}^{-1}$ para zinco e 0,0 - 4,0 $\mu\text{g g}^{-1}$ para cálcio), os níveis estudados foram 0,200; 0,700 e 1,200 $\mu\text{g g}^{-1}$ para zinco e 0,400; 2,000 e 3,600 $\mu\text{g g}^{-1}$ para cálcio. Para a repetibilidade foram preparadas nove replicatas independentes, em cada nível descrito acima, e triplicata da curva de calibração. Para a precisão intermediária foram preparadas, em outra semana, oito replicatas independentes de

cada nível e triplicata da curva de calibração. As amostras e as curvas preparadas em cada semana foram analisadas no mesmo dia, em ordem aleatória, pelo mesmo analista e no mesmo equipamento. As concentrações de Zn(II) e Ca(II) nos níveis foram calculadas, o teste de Grubbs foi utilizado para avaliação de valores extremos. Então, com estes valores foram calculados o desvio padrão relativo (DPR); o limite de repetibilidade e as precisões intermediárias para cada nível (INMETRO, 2016).

4.4.3.5 Recuperação e Tendência (Veracidade)

A recuperação foi estimada pela análise de amostras fortificadas com quantidades conhecidas de Zn(II) e Ca(II) no SAB, em três diferentes concentrações da faixa de trabalho do método. Foram preparadas cinco replicatas independentes em cada nível e analisadas no mesmo dia, em ordem aleatória e então, foram calculadas as recuperações para cada nível analisado.

Para avaliação da tendência foram realizadas comparações entre o método proposto e o método normatizado ASTM D5185 (2013), que utiliza a técnica de ICP OES, para zinco e ASTM D4628 (2016), que utiliza a técnica de FAAS, para cálcio. Foram realizados ensaios em triplicata de cada amostra coletada, incluindo a amostra de referência de óleo lubrificante. Para cada amostragem foi montado o sistema aquoso bifásico com a metodologia otimizada e adicionado 0,012 g de amostra.

5. Resultados e discussão

5.1 Otimização do Método

A solução de Zn (II) utilizada nos estudos de otimização foi obtida da dissociação completa do cloreto de zinco em água. Entretanto, as soluções contendo estes íons em altas concentrações tem caráter ácido, então a solução concentrada, foi preparada em água com pH ajustado 6,0 para impedir a precipitação deste analito sob a forma de hidróxido, que ocorre em meio básico (VOGEL, 1981). A concentração de Zn(II) foi fixada para todos os estudos de 0,090 mmol kg⁻¹.

As curvas analíticas para quantificação dos íons zinco no SAB foram preparadas utilizando-se como solvente uma solução de copolímero L64 com a mesma concentração de

copolímero que as amostras diluídas, superando possíveis erros experimentais provenientes do efeito da viscosidade, que podem causar diferenças nas taxas de nebulização no espectrômetro e afetar a acurácia das análises (ASTM D5185, 2013). Por outro lado, nas curvas analíticas para quantificação de cálcio, o SAB foi utilizado em todos os experimentos. Isto foi necessário, pois somente uma solução salina não era suficiente para igualar a composição das soluções da curva com a das amostras. Isto se deve ao fato de na fase inferior do SAB também possuir polímero, mesmo que em menor quantidade, alterando a viscosidade desta fase.

A ditizona foi escolhida como extrator de zinco para realização deste trabalho por ser um composto que sua reação com zinco é muito favorecida e também por não serem encontrados artigos na literatura sobre a sua utilização em sistemas aquosos bifásicos, ampliando assim o uso dos SAB.

5.1.1 Influência do Extrator

O efeito da concentração de ditizona na extração de Zn(II) é apresentado no gráfico da porcentagem de extração (%E) em função da razão molar entre a concentração de ditizona e zinco ($[HDz]/[Zn]$), mostrado na Figura 3-5.

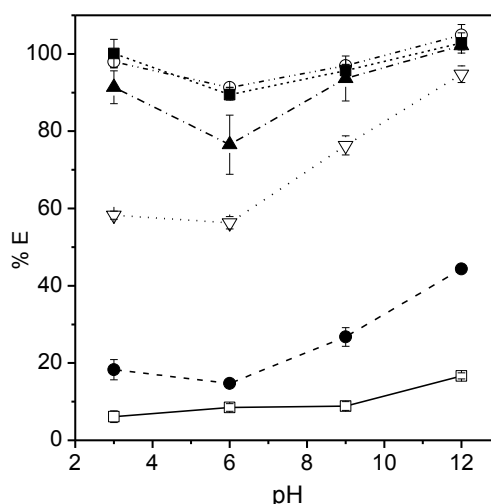


Figura 3-5. Efeito do pH e da $[HDz]$ na %E de Zn (II), usando o sistema formado por $L64+Na_2SO_4+H_2O$ [CLA = 41,83% (m/m)], onde as razões molares $[HDz]/[Zn]$ são 0 (□), 1 (●), 3 (▽), 5 (▲), 7 (○) e 10 (■).

Na ausência de ditizona, o íon metálico concentra-se na fase inferior, para todos os pH estudados, sendo que o máximo de extração foi obtido em $pH = 12,0$ de $(16,7 \pm 0,8)\%$. Na

ausência de extrator, o Zn(II) interage com os íons sulfato do sal, conforme mostrado nas Equações 3-4 e 3-5.



$$K_{\text{ZnSO}_4} = \frac{[\text{ZnSO}_4]}{[\text{Zn}^{+2}][\text{SO}_4^{-2}]} \quad (3-5)$$

onde K_{ZnSO_4} é a constante de estabilidade para a reação descrita pela Equação 3-5. Neste caso, $\log K = 2,34$ (HARRIS, 2011; MEITES, 1963); ou seja, o valor de K_{ZnSO_4} é elevado, e quanto maior o seu valor, mais negativa é a variação da energia livre de Gibbs de formação do complexo, o que corresponde a estabilidade do complexo zinco-sulfato e o íon zinco permanece na fase rica em sal.

A adição de pequenas quantidades de ditizona ao SAB promove a transferência dos íons de zinco da fase inferior para a fase superior e a eficiência de extração aumenta com o aumento da concentração de ditizona no meio, até que seja alcançado um patamar. Na proporção de $[\text{HDz}]/[\text{Zn}^{+2}] = 7$, o íon zinco foi extraído com porcentagens acima de 91,3% em todos os pH estudados. Os valores obtidos foram $(98 \pm 1)\%$; $(91,3 \pm 0,1)\%$; $(96,9 \pm 0,4)\%$ e $(105 \pm 3)\%$ para os pH 3,0; 6,0; 9,0 e 12,0; respectivamente.

A partição do Zn(II) para a fase superior ocorre devido à formação de complexos entre zinco (Zn^{+2}) e ditizona (HDz), segundo as Equações 3-6 e 3-7.



$$K_{\text{ZnDz}_2_{(pol)}} = \frac{[\text{ZnDz}_2_{(pol)}][\text{H}_{(aq)}^+]^2}{[\text{Zn}_{(aq)}^{+2}][\text{HDz}_{(pol)}]^2} \quad (3-7)$$

onde $K_{\text{ZnDz}_2_{(pol)}}$ é a constante de estabilidade para a reação, descrita pela Equação 3-7. Como pode ser visto nesta equação, o valor da constante de formação do complexo está associado com a influência da concentração de íons H^+ do meio. O valor desta constante é maior que a de complexação do sulfato de zinco, $\log K_{\text{ditizonato de zinco}} = 5,1$ (SILLÉN e MARTELL, 1970). Logo, quando surge a competição entre o ânion do extrator e do SAB pelo íon metálico, a complexação quantitativa do ditizonato de zinco é favorecida e o complexo é transferido espontaneamente para a fase superior do sistema, rica em copolímero, ocorrendo a interação entre o complexo e os segmentos de óxido de polipropileno (PO) do núcleo hidrofóbico das

micelas, uma vez que os ditizonatos metálicos são pouco solúveis em soluções aquosas (RODRIGUES et al., 2013). Outro resultado importante a ser evidenciado foi a quantificação de Zn(II) na fase inferior em pH 12 na proporção de HDz/Zn igual a 10, na qual obteve-se recuperações de 77,4% de extração. Concluindo novamente que sem a adição de ditizona não ocorre extrações quantitativas de zinco nem na fase superior, nem na fase inferior.

5.1.2 Influência do pH

Na Figura 3-5, nota-se que a extração depende tanto da quantidade do extrator adicionado quanto do pH do sistema. As %E máximas encontradas foram de $(105 \pm 3)\%$ em pH = 12,0; $(100 \pm 4)\%$ em pH = 3,0; $(96,9 \pm 0,4)\%$ em pH = 9,0 e $(91,3 \pm 0,1)\%$ em pH = 6,0. Em pH = 12,0 foram obtidos os melhores resultados e na razão molar $[\text{HDz}]/[\text{Zn}^{+2}] = 3$, mais de 90% de Zn(II) foram extraídos. Como mencionado anteriormente, a formação do complexo depende do pH do sistema, descrito na Equação 3-6.

Harris (2011) reportou que em meio de tetracloreto de carbono, vários cátions, incluindo o zinco, formam complexos cromóforos com ditizona, porém a complexação de zinco é favorecida em pH mais básicos.

O reagente ditizona se apresenta como um sólido verde escuro. Em valores de pH do meio iguais a 3,0; 6,0 e 9,0, esta espécie sob a forma não complexada e diluída em solução aquosa de copolímero, apresenta coloração esverdeada. Todavia, após a complexação com o íon zinco, o complexo Zn-HDz apresenta coloração rosa, como pode ser notado na Figura 3-6. Em meio mais básico, pH=12,0, também foi observada a mudança de coloração da forma não complexada da ditizona (laranja) para a complexada com o cátion Zn^{+2} (vermelha), fato este apresentado na Figura 3-7.

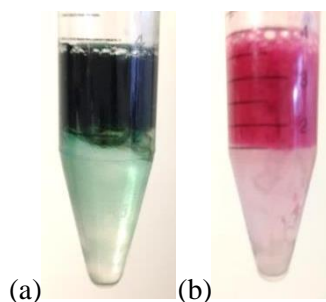


Figura 3-6. SAB em pH=3,0 com ditizona na ausência (a) e na presença (b) de Zn(II).

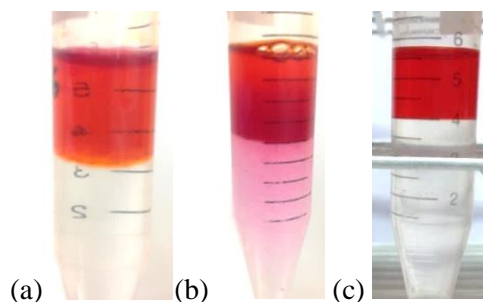


Figura 3-7. SAB em meio pH=12 com ditizona na ausência do íon zinco (a), reagindo com íon zinco na interface (b) e complexada com zinco (c).

Isto se deve ao fato da ditizona em meio alcalino sofrer desprotonação, conforme mostrado na Equação 3-8 (ESCHWEGE e SWARTS, 2010), favorecendo a interação entre o metal e o ligante, formando o complexo ditizonato de zinco, Figura 3-8.

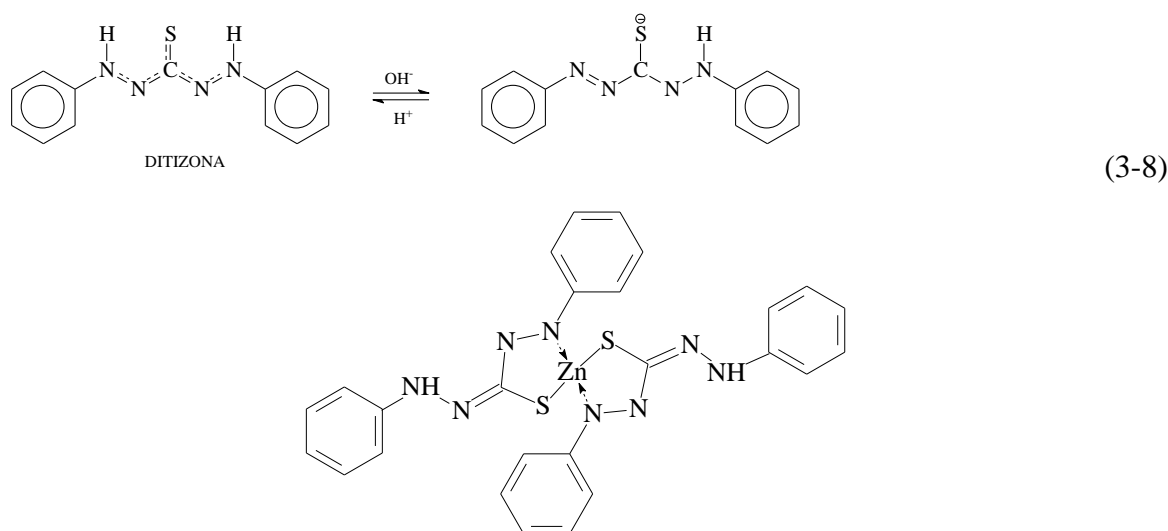


Figura 3-8. Ditizonato de zinco (ESCHWEGE e SWARTS, 2010 - Adaptado).

Baseado nos resultados obtidos, optou-se por utilizar o sistema em pH 12,0 nos experimentos seguintes para se alcançar melhores eficiências de extração.

5.1.3 Influência do Eletrólito

A Figura 3-9 mostra a influência dos eletrólitos avaliados nos SAB formados por L64 e água com sulfato de sódio, tartarato de sódio ou citrato de sódio, em comprimentos de linhas de amarrações similares, para se comparar sistemas com propriedades semelhantes.

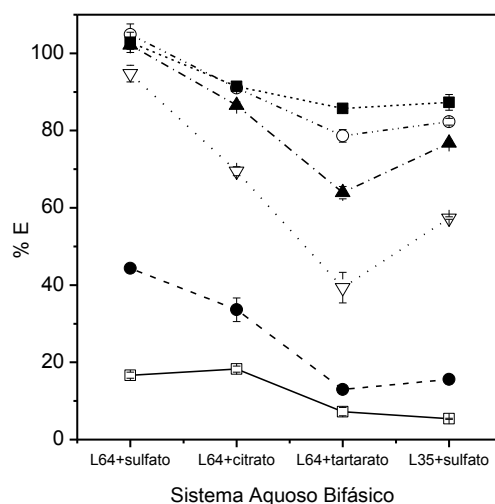


Figura 3-9. Efeito da natureza do eletrólito, do copolímero e da [HDz] na %E de Zn(II), onde as razões molares [HDz]/[Zn] são 0 (□), 1 (●), 3 (▽), 5 (▲), 7 (○) e 10 (■).

A Figura 3-9 indica que o SAB composto por L64, Na₂SO₄ e água é mais eficiente na extração de íons zinco quando comparado com os SAB que empregam tartarato ou citrato como eletrólito. Quando quantidades iguais de ditizona são adicionadas ao sistema, maiores valores de %E são obtidas para o SAB formado por sulfato de sódio. A maior %E de Zn(II) utilizando o eletrólito sulfato de sódio foi de (105 ± 3)%, alcançada quando [HDz]/[Zn⁺²]=7. Nesta mesma proporção os %E nos SAB utilizando citrato e tartarato foram de (91,0 ± 0,4)% e (79 ± 2)%, respectivamente. Esta diferença na eficiência de extração pode estar associada à contribuição do ânion, e é atribuído a uma complexação mais eficiente dos íons zinco com tartarato e citrato do que com sulfato, tornando mais difícil extraí-los para a fase superior.

A diferença entre os valores de log K da interação entre o ânion do eletrólito utilizado e os íons zinco presentes na solução [log K_{sulfato de zinco} = 2,3; log K_{tartarato de zinco} = 2,7 e log K_{citrato de zinco} = 2,9 (LE MOS et al., 2013; SILLÉN e MARTELL, 1970)], corrobora com o fato descrito anteriormente, visto que quanto maior o valor de log K dos sais formados, maior será a competição entre sua formação e a do complexo com ditizona e, por consequência, menos Zn(II) será particionado para fase rica em polímero. Assim, o sulfato de sódio foi escolhido como eletrólito.

5.1.4 Influência do Copolímero

Os polímeros estudados no SAB para extração de íons zinco foram L64 e L35. Os efeitos avaliados neste estudo foram a variação da massa molar dos polímeros e a hidrofobicidade de

suas cadeias. Copolímeros tribloco são formados por três blocos de monômeros que se repetem, normalmente, duas regiões polares, referentes aos dois blocos com segmentos EO (óxido de etileno), e uma região apolar, referente ao bloco com segmentos PO (óxido de propileno) (LEMOS et al., 2013). O copolímero L64 possui massa molar igual a 2900 g mol^{-1} e fórmula molecular $(\text{EO})_{13}(\text{PO})_{30}(\text{EO})_{13}$, 40% de segmentos EO e 60% de PO, enquanto que o L35 possui massa molar média a 1900 g mol^{-1} e fórmula molecular $(\text{EO})_{11}(\text{PO})_{16}(\text{EO})_{11}$, formado por 50% de segmento EO e PO.

O resultado deste estudo foi apresentado no gráfico da Figura 3-9, sendo possível observar uma grande diferença nas %E de Zn(II) em relação aos polímeros formadores do SAB, os melhores resultados obtidos para extração de Zn(II) foram de $(105 \pm 3)\%$ para L64 e $(87 \pm 2)\%$ para L35. O comportamento observado na Figura 3-9 está relacionado com o aumento no número de monômeros de óxido de propileno e com o aumento da massa molar do polímero. O aumento destes dois fatores aumenta o caráter hidrofóbico do copolímero L64 favorecendo a solubilização do ditizonato de zinco que é pouco solúvel em soluções aquosas, o que, como descrito anteriormente, ocorre devido às interações entre o complexo e os segmentos de PO do núcleo hidrofóbico das micelas do polímero. Então, neste estudo o polímero escolhido para continuação da otimização foi o L64.

5.1.5 Efeito do Comprimento da Linha de Amarração (CLA)

O comprimento da linha de amarração (CLA) expressa quão diferentes são as propriedades termodinâmicas intensivas das fases, ou seja, as propriedades que dependem da composição do sistema. Assim, quanto maior o valor do CLA, mais distintas serão as fases, o que acarreta uma maior eficiência de extração/partição do(s) soluto(s) de interesse. Inicialmente, elegeu-se um CLA mediano, de 41,83% (m/m), para que este pudesse ser comparado com os demais valores descritos na literatura para o sistema L64 com sulfato de sódio. Como foram obtidas extrações quantitativas de Zn(II) com ditizona para este CLA, fez-se então, o estudo de um CLA menor, mostrado no gráfico da Figura 3-10.

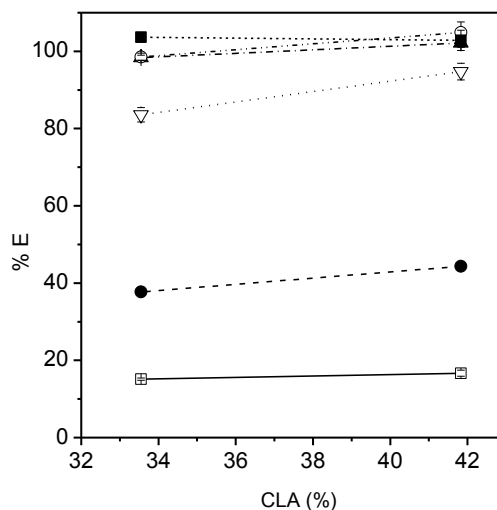


Figura 3-10. Efeito do CLA e da [HDz] na %E de Zn(II), utilizando o sistema formado por L64+sulfato de sódio+H₂O, onde as razões molares [HDz]/[Zn] são 0 (□), 1 (●), 3 (▽), 5 (▲), 7 (○) e 10 (■).

Os resultados indicam que numericamente houve uma pequena diferença entre os valores de extração de zinco em cada razão molar entre [HDz]/[Zn⁺²], visto que em maiores CLA a %E é mais eficiente, como descrito anteriormente. Todavia, optou-se pelo menor CLA, pois %E acima de 98% foram alcançadas e o consumo de reagentes é menor. Assim, a composição global de cada fase é menor e o sistema formado por mais água.

5.1.6 Efeito da Razão Mássica entre as fases do SAB

A Figura 3-11 mostra a influência da razão mássica entre as fases superior e inferior (M_{FS}/M_{FI}) sobre a %E de Zn(II). Foram estudadas três razões mássicas (0,5; 0,75 e 1,0) para o sistema L64, sulfato de sódio e água em pH=12 (CLA = 33,55 % (m/m)).

Este estudo mostrou que a %E de Zn(II) sofreu pouca influência da mudança de composição ao longo da mesma linha de amarração, obtendo-se valores acima de 98% a partir da proporção [HDz]/[Zn⁺²]=5. Espera-se que o aumento da FS provoque um aumento da %E, entretanto, a tendência de formação do complexo e de sua partição para fase superior é muito favorecida, não sendo influenciada pela razão mássica. Então, foi fixada a proporção mássica em 0,5, pois além de pré-concentrar o analito de interesse, utiliza-se uma menor quantidade em massa de fase superior e por consequência uma menor quantidade em massa de polímero, reduzindo o custo analítico do processo.

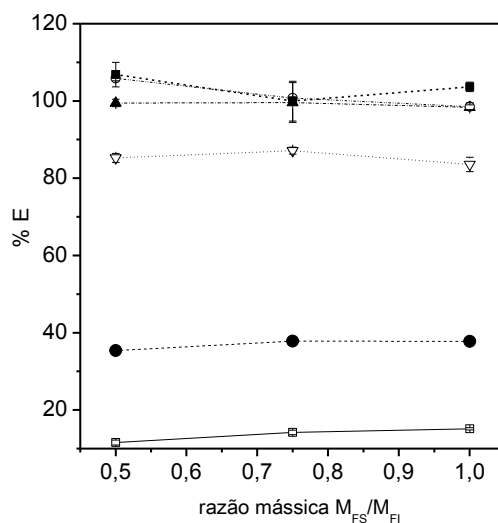


Figura 3-11. Efeito da razão mássica M_{FS}/M_{FI} e da [HDz] na %E de Zn(II) utilizando o sistema formado por L64+sulfato de sódio+H₂O em pH=12 (CLA = 33,55% (m/m)), onde as razões molares [HDz]/[Zn] são 0 (□), 1 (●), 3 (▽), 5 (▲), 7 (○) e 10 (■).

5.2 Extração de Zn(II) e Ca(II) em óleo lubrificante utilizando SAB

As condições otimizadas do SAB para extração de zinco obtidas foram o sistema formado por L64, sulfato de sódio e água em pH = 12 no CLA = 33,55 % (m/m), a razão molar entre as fases de 0,5 e [HDz]/[Zn]=10. Nestas condições a %E de Zn(II) para uma amostra sintética (ZnCl₂ em meio aquoso) foi (107 ± 3) %. Quando uma amostra de óleo lubrificante foi adicionada ao SAB, observou-se a emulsificação da amostra. Essa emulsão formou um anel sobre a fase superior, Figura 3-12, onde a maior parte do óleo está. Então, a fase superior foi coletada sem a emulsão e analisada por FAAS obtendo porcentagens de extração de Zn(II) sempre em torno de 100%. Experimentos realizados utilizando uma solução polimérica, com a mesma concentração de polímero da fase superior do SAB, apresentaram recuperações em torno de 80%.

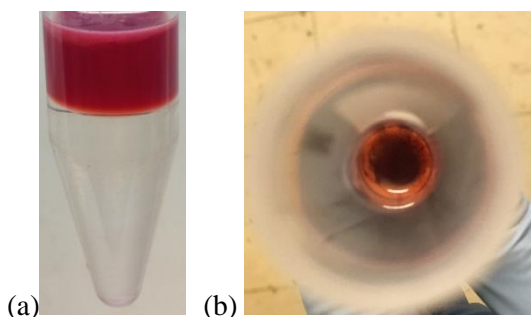


Figura 3-12. SAB com óleo lubrificante, (a) vista frontal e (b) superior.

O SAB nas condições otimizadas para Zn(II) foi utilizado para quantificação de Ca(II). Então, após o preparo da amostra a fase inferior foi recolhida e nela quantificado Ca(II) obtendo uma recuperação de $(106 \pm 6)\%$ para amostra de referência de teste interlaboratorial ASTM.

5.3 Validação do Método

Os ensaios de validação do método de determinação de Zn(II) e Ca(II) em óleo lubrificante utilizando sistema aquoso bifásico (SAB) foram realizados com a amostra ON-01 e LU-1209, respectivamente, e depois aplicados para outras amostras.

5.3.1 Linearidade e Sensibilidade

A linearidade foi avaliada pelo gráfico dos resultados dos ensaios em função da concentração do analito, Figura 3-13, e verificada a partir da equação da regressão linear, determinada pelo método dos mínimos quadrados (MMQ), como recomendado pelo Guia do INMETRO (2016). As faixas de concentração escolhidas para avaliação da linearidade das curvas de calibração foram de 0,2 a 1,4 $\mu\text{g g}^{-1}$ para zinco e de 0,8 a 4,0 $\mu\text{g g}^{-1}$ para cálcio com pontos igualmente espaçados, para evitar pontos de alavanca, e os ensaios foram feitos em ordem aleatória, para evitar problemas de confundimentos.

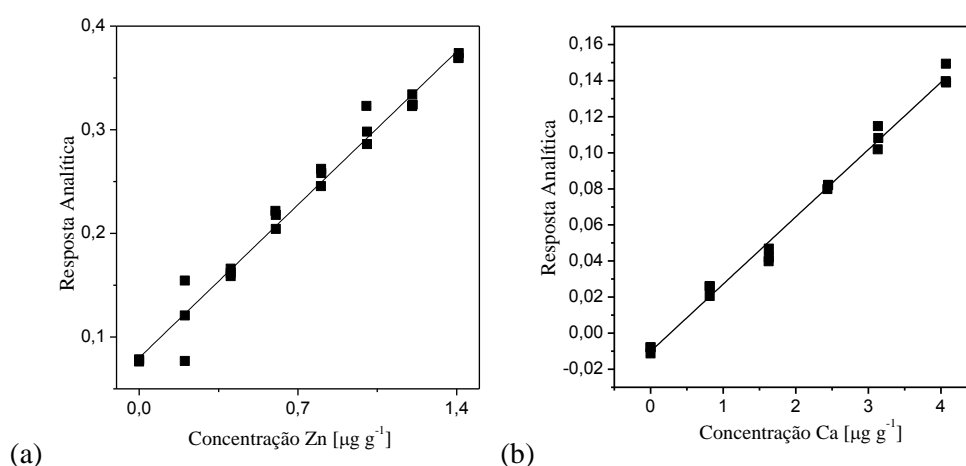


Figura 3-13. Gráficos exploratórios da linearidade para (a) Zn(II) e (b) Ca(II).

Pode-se observar na Figura 3-13 a presença de valores discrepantes, então o gráfico exploratório dos resíduos foi traçado, Figura 3-14, e realizada uma inspeção visual. Como

descrito por Souza e Junqueira (2005), o exame visual do gráfico dos resíduos indica possíveis valores discrepantes, além de mostrar que os pontos que estavam fora da variação aceitável $\pm t_{(0,975; n-2)} \cdot S_{\text{res}}$, podem ser confirmados como “outliers” pelo teste formal de resíduos padronizados Jackknife.

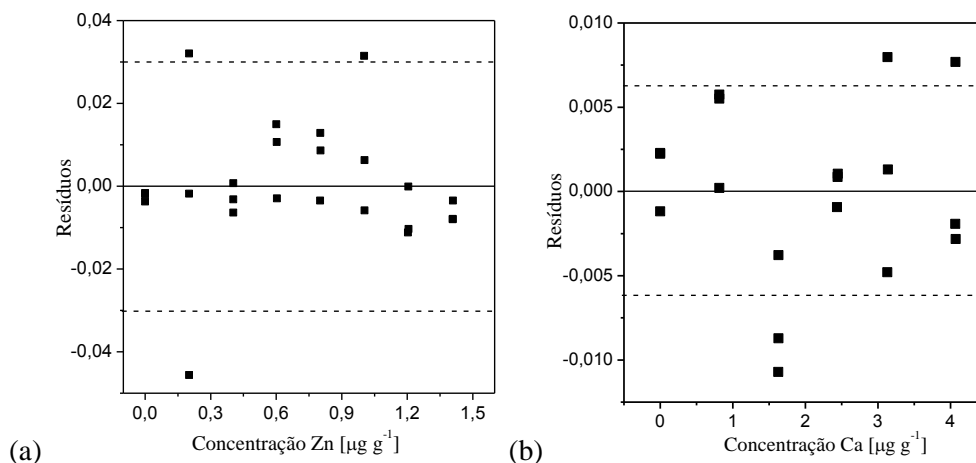


Figura 3-14. Gráficos exploratórios dos resíduos da regressão da curva de calibração de (a) zinco (0,2 a 1,4 $\mu\text{g g}^{-1}$) e (b) cálcio (0,8 a 4,0 $\mu\text{g g}^{-1}$) sem matriz, onde $--- = \pm t_{(1-\alpha/2; n-2)} S_{\text{res}}$.

O teste de Jackknife foi realizado para avaliar a presença de valores discrepantes. Com “outliers” retirados, construiu-se a curva de calibração. A resposta linear foi obtida para as concentrações de Zn(II) entre 0,2 a 1,4 $\mu\text{g g}^{-1}$ e de Ca(II) entre 0,8 a 4,0 $\mu\text{g g}^{-1}$. Segundo Souza e Junqueira (2005), os dados descartados não devem ser maiores que a fração 2/9 do total de dados, pois as repetições de cada ponto de calibração dão informações sobre a variabilidade inerente das medições das respostas (erro puro).

Para zinco, o limite máximo permitido de valores extremos foi retirado, ou seja, cinco valores, dois no nível 1, um no nível 3, um no nível 4 e um último no nível 5. Com os dados retirados, construiu-se a curva de calibração da Figura 3-15 e com os mesmos foram realizados os demais testes estatísticos. Para cálcio, quatro pontos foram retirados, dois pontos no nível 2, um no nível no nível 4 e um no nível 5.

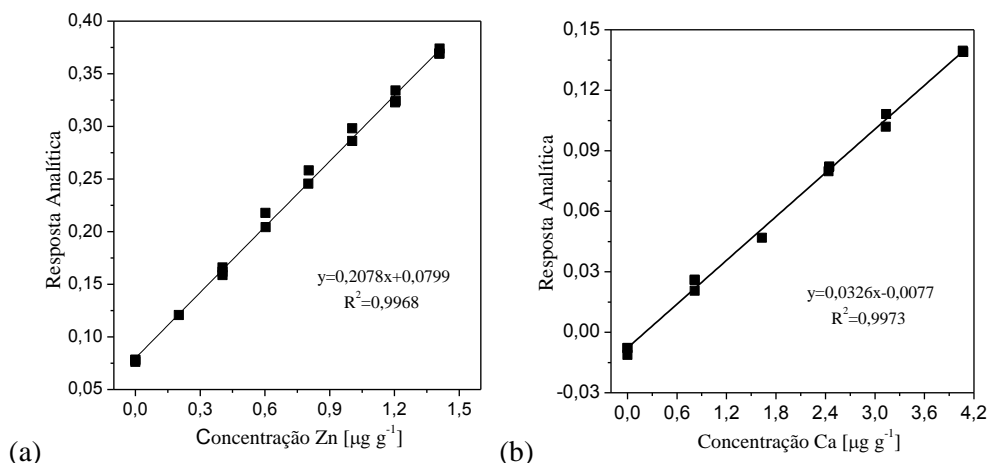


Figura 3-15. Curvas de Calibração para (a) Zn(II) e (b) Ca(II).

A suposição de que os resíduos são normalmente distribuídos, homoscedásticos e independentes foi confirmada. O coeficiente de correlação de Ryan-Joiner calculado foi de $R_{eq} = 0,9319$ para zinco e $R_{eq} = 0,9812$ para cálcio, sendo maior que o valor crítico ($R_{cr} = 0,9260$ para zinco e $R_{cr} = 0,9481$ para cálcio). Isto indica que não há desvio significativo da normalidade ($p > 0,10$). A homocedasticidade dos resíduos foi confirmada utilizando o teste t de Levene obtendo-se os valores de $t_{L(Zn)} = 0,9922$ e $t_{L(Ca)} = 1,1700$, mostrando que a variabilidade em toda a faixa de concentração não foi significativamente diferente quando comparado com $t_{(0,975; 17)} = 2,11$ e $t_{(0,975; 14)} = 2,15$; indicando homocedasticidade dos resíduos. Para avaliar a independência dos resíduos foi realizado o teste de Durbin-Watson, obtendo-se os valores de $d_{Zn} = 2,29$ e de $d_{Ca} = 2,20$, o qual demonstra que a hipótese nula não deve ser descartada e não há autocorrelação entre os resíduos ($p > 0,10$), apresentando independência entre os mesmos.

Outra alternativa para avaliar a linearidade do modelo fornecida pelo guia do INMETRO (2016) é a realização da análise de variância (ANOVA) da regressão, Tabela 3-4, que mostrou que a regressão é significativa ($p < 0,001$) e sem desvio da linearidade da curva ($p > 0,05$), ratificando a linearidade nas faixas estudadas de $0,2$ a $1,4 \mu\text{g g}^{-1}$ para zinco e $0,8$ a $4,0 \mu\text{g g}^{-1}$ para cálcio. As equações das curvas de calibração obtidas foram $y = 0,2078x + 0,0035$ para Zn(II) e $y = 0,03262x - 0,0077$ para Ca(II), onde y representa as respostas (em absorbância) e x a concentração das soluções padrão ($\mu\text{g g}^{-1}$), com os coeficientes de regressão (R^2) iguais a $0,9968$ e $0,9973$, respectivamente.

Tabela 3-4. Estatísticas da análise de variância da regressão para a curva de calibração sem matriz para Zn(II) e Ca(II).

Estatística	[Zn ⁺²]			[Ca ⁺²]		
	F _{cal}	P	F _{tab}	F _{cal}	P	F _{tab}
Regressão	5697,88	6,39 x 10 ⁻²³	4,45	4757,93	5,73 x 10 ⁻¹⁷	4,75
Desvio da Linearidade	1,06	4,41 x 10 ⁻¹	3,10	1,58	2,70 x 10 ⁻¹	3,84

A sensibilidade do método é expressa pela inclinação da reta de regressão de calibração e é um parâmetro que avalia a variação da resposta em função da concentração do analito sendo obtido $S = 0,2078$ para Zn(II) e $S = 0,0362$ para Ca(II).

5.3.2 Seletividade (Efeito de Matriz)

A seletividade foi avaliada pelo efeito da matriz no método. As curvas com e sem matriz foram avaliadas quanto à linearidade, não sendo encontrado nenhum valor discrepante e todas as premissas relativas ao MMQO foram confirmadas. Com as premissas de linearidade confirmadas, pode-se então comparar as inclinações das retas pelo teste- t com variâncias combinadas para avaliar o efeito de matriz. Os valores deste teste estão dispostos na Tabela 3-5.

O teste F indicou homogeneidade das variâncias dos resíduos das curvas com e sem matriz. Logo, utilizou-se o teste- t com variâncias combinadas para comparação das inclinações, não sendo observadas diferenças significativas entre as inclinações da curva com e sem matriz, concluindo-se ausência de efeito de matriz.

Tabela 3-5. Estatísticas do teste F e teste- t para avaliação do efeito de matriz para Zn(II) e Ca(II).

Teste estatístico	Estatística	[Zn ⁺²]	[Ca ⁺²]
Teste F	F _{cal}	1,2237	1,2649
(Homogeneidade dos resíduos)	F _{tab}	3,4381	2,6602
Teste- t	t_L	0,07	1,61
(comparação das inclinações)	$t_{crítico}$	2,92	2,06

Além do estudo do efeito de matriz, para Zn(II), foram realizados experimentos para estudo de interferente. Ao SAB contendo a amostra LU 1209 foram adicionados alguns metais que reagem com ditizona, como apresentado na Figura 3.16, e que podem fazer parte da composição por óleos lubrificantes novos ou usados (Ni, Cu, Pb, Fe, Co, Mn, Al e Cd) nas concentrações de 2, 10 e 20 $\mu\text{g g}^{-1}$ para cada elemento no SAB. Nesse sistema, como citado anteriormente, a concentração de Zn é em torno de 1 $\mu\text{g g}^{-1}$.

A Figura 3-17 mostra a diferença de cor do sistema na presença de outros metais. As extrações quantitativas de zinco foram obtidas para a proporção de 2 (112,8%) e 10 (104%), e para a proporção de 20, apenas 12,3% de zinco foram extraídos.



Figura 3-16. Solução polimérica contendo apenas ditizona (HDz) e a mesma solução adicionada dos metais Zn, Al, Pb, Cd, Ni, Mn, Co, Cu e Fe, respectivamente, em pH 12.

Observa-se na Figura 3-16 que todos os metais adicionados alteram a colocação da ditizona ao reagir com a ela e na Figura 3-17 que na última proporção há uma mudança visível na razão das fases, provavelmente a força iônica devido à concentração e quantitativa desses outros metais altera o sistema. Portanto, na proporção de 10 vezes a concentração de todos esses elementos em relação à concentração inicial de Zn(II), a quantificação de zinco no sistema não é afetada.

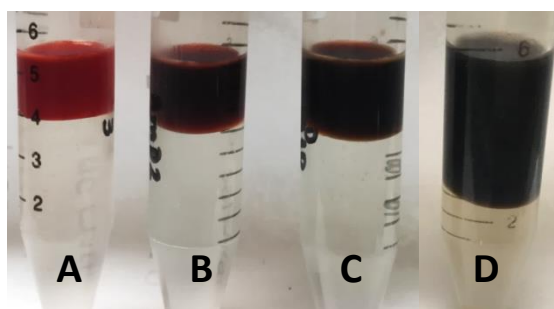


Figura 3-17. SAB dos experimentos de seletividade, tubo A (SAB com óleo lubrificante), tubo B (SAB com óleo lubrificante e $2 \mu\text{g g}^{-1}$ dos metais), tubo C (SAB com óleo lubrificante e $10 \mu\text{g g}^{-1}$ dos metais) e tubo D (SAB com óleo lubrificante e $20 \mu\text{g g}^{-1}$ dos metais).

Vale ressaltar que estes elementos, tal como apresentado em vários trabalhos de quantificação em óleo lubrificante, sempre estão em concentrações menores que a de zinco, que tem concentração média de $1000 \mu\text{g g}^{-1}$. Assim, para que a seletividade do método seja perdida, as concentrações destes elementos devem ser superiores a $10.000 \mu\text{g g}^{-1}$ no óleo lubrificante. Finalmente, vale ressaltar que em todos os sistemas da Figura 3-17 ocorre a

formação do anel sobre a fase superior. Ou seja, a curva sem matriz pode ser utilizada para o preparo das curvas de calibração.

5.3.3 Limite de Detecção, Limite de Quantificação, Faixa de trabalho e Faixa linear

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram determinados a partir da média e do desvio padrão das medidas de brancos (sistema aquoso bifásico sem o metal), obtendo-se os valores apresentados na Tabela 3-6. Então, a faixa de trabalho deste método, considerando o LQ e o último nível de concentração das curvas de calibração, é de 0,13 a 1,4 $\mu\text{g g}^{-1}$ e de 0,26 a 4,0 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Zn(II) e Ca(II), respectivamente. A faixa linear também é reportada na Tabela 3-6.

5.3.4 Precisão

A precisão desta metodologia foi determinada e expressa pelo desvio padrão relativo (DPR), por meio do limite de repetibilidade e da precisão intermediária. Foram estudados três níveis da curva de calibração, sendo um nível mais baixo, o nível médio e um nível mais alto, os dados da precisão se encontram na Tabela 3-6.

No Guia do INMETRO (2016) recomenda-se ter critérios de aceitação para a repetibilidade e sugere o descrito pela AOAC (2016), nas quais as concentrações utilizadas devem ter DPR de até 11% para Zn e Ca, logo o método proposto apresenta ótima precisão.

Tabela 3-6. Parâmetros de validação para Zn(II) e Ca(II).

Parâmetros	Valores para Zn(II)	Valores para Ca(II)
Faixa linear	0,0 a 1,4 $\mu\text{g g}^{-1}$	0,0 a 4,0 $\mu\text{g g}^{-1}$
R ²	0,9969	0,9973
LD (n=10) ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,03	0,13
LQ (n=10) ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,13	0,26
DPR (%) (n=8)	6,55 ([Zn ⁺²] = 0,2 $\mu\text{g g}^{-1}$)	6,80 ([Ca ⁺²] = 0,6 $\mu\text{g g}^{-1}$)
	4,10 ([Zn ⁺²] = 0,7 $\mu\text{g g}^{-1}$)	1,68 ([Ca ⁺²] = 2,0 $\mu\text{g g}^{-1}$)
	1,93 ([Zn ⁺²] = 1,2 $\mu\text{g g}^{-1}$)	0,93 ([Ca ⁺²] = 3,6 $\mu\text{g g}^{-1}$)
Limite de Repetibilidade (%) (n=8)	0,04 ([Zn ⁺²] = 0,2 $\mu\text{g g}^{-1}$)	0,12 ([Ca ⁺²] = 0,6 $\mu\text{g g}^{-1}$)
	0,08 ([Zn ⁺²] = 0,7 $\mu\text{g g}^{-1}$)	0,09 ([Ca ⁺²] = 2,0 $\mu\text{g g}^{-1}$)
	0,06 ([Zn ⁺²] = 1,2 $\mu\text{g g}^{-1}$)	0,09 ([Ca ⁺²] = 3,6 $\mu\text{g g}^{-1}$)
Precisão Intermediária (%) (n=16)	0,04 ([Zn ⁺²] = 0,2 $\mu\text{g g}^{-1}$)	0,09 ([Ca ⁺²] = 0,6 $\mu\text{g g}^{-1}$)
	0,04 ([Zn ⁺²] = 0,7 $\mu\text{g g}^{-1}$)	0,05 ([Ca ⁺²] = 2,0 $\mu\text{g g}^{-1}$)
	0,06 ([Zn ⁺²] = 1,2 $\mu\text{g g}^{-1}$)	0,12 ([Ca ⁺²] = 3,6 $\mu\text{g g}^{-1}$)

5.3.5 Tendência e Recuperação

Para avaliação da recuperação, a amostra foi fortificada em três níveis diferentes da curva de calibração, baixo, médio e alto, obtendo-se as recuperações, para cada nível respectivamente de 90%; 89% e 98% para zinco e 92%; 98% e 100% para cálcio. Os critérios de aceitação da recuperação, para as concentrações utilizadas neste trabalho, sugeridos no Guia do INMETRO (2016), que utiliza como fonte AOAC (2016), devem ter recuperações entre 80 a 110%, logo o método proposto tem uma satisfatória recuperação.

A tendência foi estimada por ensaios de quantificação do zinco e cálcio nas amostras, comparando-se os valores do método proposto com os métodos normalizados ASTM D5185 (2013) utilizando a técnica do ICP OES e ASTM D4628 utilizando a técnica de FAAS, respectivamente. Na Tabela 3-7 estão relacionadas às concentrações de cada método.

Para Zn(II), os dois métodos foram comparados estatisticamente utilizando-se o teste F e o teste-*t*, e não há diferença significativa em um intervalo de 95% de confiança, $F_{cal} (1,63) < F_{tal}$ (2,82) e $t_{cal} (0,02) < t_{tal} (2,07)$.

Tabela 3-7. Concentrações de Zn(II) e Ca(II) ($\mu\text{g g}^{-1}$) nas amostras de óleo lubrificante.

Amostras	Zn(II)		Ca(II)	
	SAB e FAAS	ASTM D5185 (2013)	SAB e FAAS	ASTM D4628 (2016)
ON-01	1076 ± 3	998 ± 10	2164 ± 114	2358 ± 32
ON-02	1013 ± 1	919 ± 4	-	1945 ± 31
ON-03	1165 ± 3	1143 ± 7	2269 ± 122	2342 ± 41
ON-04	972 ± 3	910 ± 7	1801 ± 120	1991 ± 27
ON-05	948 ± 2	948 ± 13	1851 ± 62	1789 ± 12
ON-06	1170 ± 2	1153 ± 10	2698 ± 33	3058 ± 24
ON-07	887 ± 1	869 ± 13	1833 ± 36	1909 ± 40
ON-08	1121 ± 3	1053 ± 7	2278 ± 300	2310 ± 58
OU-01	930 ± 4	990 ± 7	2078 ± 221	1990 ± 98
OU-02	1349 ± 3	1537 ± 12	3241 ± 1	2985 ± 155
OU-03	1147 ± 2	1236 ± 30	1505 ± 72	1559 ± 134
OU-04	741 ± 1	747 ± 16	-	2215 ± 139
LU-1209	903 ± 9	797 ± 59	2075 ± 71	1901 ± 138

Na Tabela 3-7, pode-se observar ainda que a quantidade de Zn(II) em óleos lubrificantes novos varia em torno de 1000 $\mu\text{g g}^{-1}$, enquanto que para os óleos usados, apesar da média ser em torno do mesmo valor, os valores flutuam mais. Os óleos usados OU-01 e OU-03 não apresentaram valores muito diferentes dos óleos novos, logo, é provável que o motor não

sofreu desgaste da tubulação galvanizada e dos selos e neoprene. Para a amostra OU-02, altas concentrações de zinco foram encontradas. A amostra OU-04, removida de um carro novo após um ano de uso, apresenta os menores valores de Zn(II) de todas as amostras. Provavelmente, quando nova esta amostra apresentava quantidade de zinco mais baixas ou desgastes mecânicos ainda não foram observados devido ao curto tempo de uso. Para cálcio, observou-se uma variação dos resultados em torno de $2000 \mu\text{g g}^{-1}$, com algumas exceções como a amostra ON-06 e a OU-02. Esta última, como descrito anteriormente, também forneceu valores mais altos de concentração de zinco que em outras amostras.

Todas as amostras avaliadas neste trabalho mostraram concentrações de zinco similares as reportadas por Zmozinski et al. (2010), Bressani et al. (2006) e Ferreira e Barbeira (2009). Para as concentrações de cálcio, foram observados valores próximos aos reportados por Zmozinski et al. (2010), para amostras de óleos lubrificantes novos e usados usando diferentes métodos, como diluição com querosene (ABNT NBR 14066, 2003), digestão ácida assistida por radiação micro-ondas e voltametria de redissolução anódica e ICP OES (ASTM D4951, 2009).

A %E de zinco e cálcio no material de referência foi de $(113 \pm 1)\%$ e $(101 \pm 3)\%$, respectivamente, se comparados com os resultados reportados no teste interlaboratorial ASTM, demonstrando uma satisfatória recuperação desta técnica de extração na presença de várias espécies metálicas e em amostras altamente complexas.

O método proposto foi adequado à quantificação simultânea de zinco e cálcio em óleos lubrificantes e apresenta vantagens quando comparado ao método de referência, pois possibilita a redução na massa de amostra utilizada em seu preparo, o uso de padrões inorgânicos na curva de calibração e a não utilização de solventes orgânicos. Esta é uma metodologia alternativa ambientalmente amigável, simples e rápida, além de apresentar elevadas precisão e veracidade. Finalmente, ela possui sensibilidade adequada para utilização de uma técnica analítica de menor custo, como FAAS.

6. Conclusões

O método proposto utilizando sistema aquoso bifásico formado por copolímero tribloco L64 + sulfato de sódio + água em associação com o agente extrator ditizona possibilitou a determinação de zinco e cálcio simultaneamente em amostras de óleos lubrificantes novos e usados por FAAS. A eficiência de extração dos íons zinco da fase inferior do sistema para a

fase superior foi influenciada pelo pH do meio, pela natureza do eletrólito e do copolímero utilizados e pela quantidade adicionada do agente extrator. As melhores condições obtidas para o sistema estudado foram a utilização do sistema L64, sulfato de sódio e água, em pH = 12, no primeiro comprimento de linha de amarração igual a 33,55% (m/m) e com razão mássica entre a FS e a FI igual a 0,5. Estas condições proporcionaram a extração quantitativa dos íons zinco e cálcio utilizando proporções de concentração ditazona de 10 vezes maior que a do íon metálico. Este método foi validado, mostrando limite de detecção, limite de quantificação, veracidade, precisão e sensibilidade satisfatórios, sendo uma ótima alternativa para o monitoramento de zinco e cálcio em amostras de óleos lubrificantes, visto que zinco é tanto utilizado como aditivo quanto o aumento de sua concentração está relacionada a desgastes do motor, enquanto cálcio é adicionado como aditivo. Além disso, este método possui vantagens frente ao método normatizado e é uma alternativa ambientalmente amigável que segue princípios da Química Verde.

Capítulo 4 – Desenvolvimento e Validação de Método Analítico para Quantificação de Ca, P, S e Zn em Amostras de Óleos Lubrificantes empregando Fluorescência de Raios-X por Reflexão Total (TXRF).

1. Introdução

Neste capítulo é apresentada a otimização e a validação de um método simples e rápido para determinação de cálcio, fósforo, enxofre e zinco em amostras de óleos lubrificantes novos e usados utilizando, pela primeira vez, a técnica de Fluorescência de Raios-X por Reflexão Total (TXRF). O método consiste na diluição do óleo lubrificante em solventes orgânicos utilizando ítrio (Y) como padrão interno. Primeiramente, o método foi otimizado utilizando um material de referência de teste interlaboratorial ASTM (LU-1209) e xileno como solvente. Após evaporação do solvente, os elementos foram quantificados por TXRF. Os parâmetros experimentais estudados foram o volume da amostra (50 ou 100 μL), o tempo de medida (250 ou 500 s) e o volume depositado no disco de quartzo (5 ou 10 μL). Depois da otimização inicial com xileno, outros solventes orgânicos (querosene ou hexano) foram testados. As figuras de mérito precisão, veracidade, limite de detecção e limite de quantificação foram utilizadas para avaliar o desempenho do método analítico, para todos os solventes. Após a validação, essa metodologia foi aplicada na quantificação de Ca, P, S e Zn em amostras de óleos lubrificantes novos e usados.

2. Revisão Bibliográfica

Metodologias consolidadas baseadas na fluorescência de raios-X foram descritas para a análise de elementos em óleos lubrificantes em quatro métodos normalizados, dois usando espectroscopia de fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF, do inglês Wavelength-Dispersive X-ray Fluorescence) (ASTM D4927, 2015; ASTM 6443, 2014) e dois utilizando espectroscopia de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDXRF, do inglês Energy Dispersive X-ray Fluorescence) (ASTM D6481, 2014; ASTM D7751, 2016). Os métodos ASTM são específicos para óleos lubrificantes novos e as técnicas de fluorescência de raios-X merecem destaque por terem um preparo de amostras e aquisição de resultados rápidos e simples (CINOSI et al., 2011; RESENDE e NASCENTES, 2016;

MELO e SOUZA, 2015), características importantes para o monitoramento de rotina da qualidade do óleo.

Uma técnica especial de fluorescência de raios-X, denominada espectroscopia de fluorescência de raios-X por Reflexão Total (TXRF), foi proposta em 1971 por Yoneda e Horiuchi (1971). Atualmente, a TXRF tem recebido destaque, devido ao aumento do número de publicações e também a sua aplicação para diferentes amostras, com trabalhos originais e revisões, como por exemplo, para serum humano (MAJEWSKA et al., 2016), fertilizantes orgânicos (RESENDE e NASCENTES, 2016), solos (TOWEET et al., 2013), comidas e bebidas (BORGESSE et al., 2015), dentre outras.

2.1 Fluorescência de Raios-X por Reflexão Total

A fluorescência de raios-X por reflexão total pode ser entendida como uma configuração específica da espectroscopia de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDXRF) (CINOSI et al., 2011), com ângulos de incidência e de fluorescência emitida de aproximadamente $0,1^\circ$ e 90° , enquanto que na EDXRF os ângulos são iguais a 45° , como apresentado na Figura 4-1. O arranjo geométrico do TXRF provoca a reflexão total dos raios-X incidentes quando o feixe atinge a amostra, visto que é observada uma redução da absorção e do espalhamento da radiação na superfície da amostra melhorando a sensibilidade, maximizando a relação sinal-ruído e reduzindo os limites de detecção (LLD, do inglês low limit of detection) (BORGESSE et al., 2015; PASTI et al., 1996; RESENDE e NASCENTES, 2016; CINOSI et al., 2011).

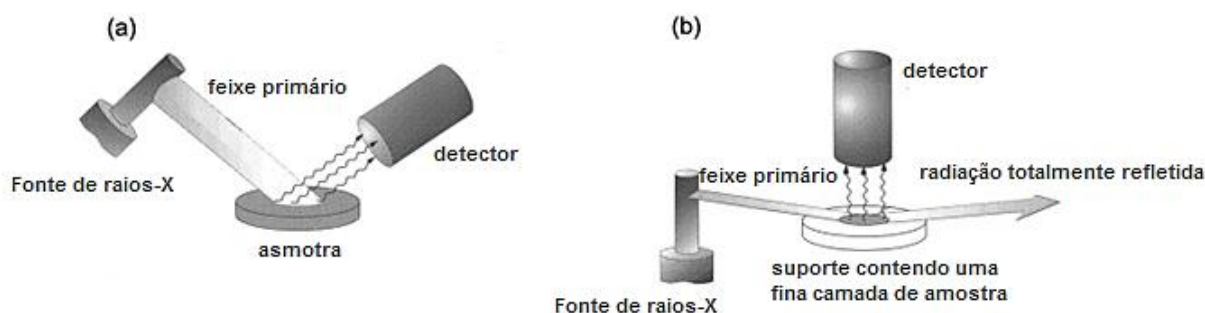


Figura 4-1. Arranjo simplificado para (a) espectrômetro de fluorescência de raios-X convencional e para o (b) TXRF (KLOCKENKAMPER e VON BOHLEN, 2001 - Adaptada).

Além das vantagens citadas anteriormente, no TXRF podem ser realizadas análises qualitativas e quantitativas de amostras sólidas, líquidas e gasosas, independente da forma

química em que as espécies se encontram, com pequeno consumo da amostra (μL ou μg). O ruído de radiação de fundo (background) é baixo, permite uma simples calibração com padrões internos, não havendo a necessidade de curva de calibração. É uma técnica que possui um amplo intervalo de medida ($\mu\text{g kg}^{-1}$ a %), sendo de fácil operação, não necessitando de nenhum consumo de gases ou água para arrefecimento. Além disso, o tempo de análise é relativamente curto (100 – 1000 s) e pequenos ou nenhum efeito de matriz é observado (RESENDE e NASCENTES, 2016; CINOSI et al., 2011; BORGESSE et al., 2015; REUS, 1991). Por estas razões, comparadas as metodologias analíticas atualmente utilizadas para análise de elementos inorgânicos, a TXRF tornou-se uma técnica analítica amplamente utilizada para a identificação multi-elementar simples, rápida e simultânea, mesmo em equipamentos portáteis (BORGESSE et al., 2015; DE LA CALLE, 2014).

Por outro lado, esta técnica oferece desvantagens relacionadas à baixa resolução espectral e sobreposição de picos, podendo superestimar ou subestimar as concentrações dos analitos de interesse, quando os mesmos estão em baixas concentrações. Além disso, os elementos utilizados como geradores dos raios-X, como molibdênio, e elementos que são parte da composição do porta amostras, como silício (discos de quartzo), não podem ser detectados (DE LA CALLE, 2013).

2.2 Aplicações do TXRF na indústria do petróleo

A indústria petroquímica também foi beneficiada pela TXRF na análise do petróleo bruto e suas frações (OJEDA et al., 1993; REUS, 1991; SHIRMACHER et al., 1993; VILHUNEN et al., 1997; PASTI et al., 1996; CINOSI et al., 2011; BILBREY et al., 1987), pelo uso da análise direta (OJEDA et al., 1993; CINOSI et al., 2011), diluição (BILBREY et al., 1987; REUS, 1991; SHIRMACHER et al., 1993; PASTI et al., 1996) ou após digestão ácida (VILHUNEN et al., 1997; PASTI et al., 1996).

Reus (1991) determinou elementos traço (Al, Cr, Fe, Ni, Cu e Pb) em óleos minerais e vegetais por fluorescência de raios-X com reflexão total comparando diferentes procedimentos de preparo de amostra. Foi avaliado a análise direta, onde a amostra foi diluída em tolueno usando Co ou Cu como padrão interno. A digestão com ácido nítrico a 200 °C, a calcinação com plasma seguido de diluição, e diluição em solvente seguido de extração com ácido nítrico com adição de Rb como padrão interno foram também avaliados. De todos os métodos estudados, os autores reportaram que o preparo direto da amostra utilizando diluição

com solvente apresentou resultados de acordo com os resultados de referência, sendo o método mais conveniente para rotina, com limites de detecção da ordem de $1\mu\text{g g}^{-1}$.

Ojeda et al. (1993) propuseram a utilização do TXRF na determinação de V, Fe e Ni em petróleo cru. Amostras *in natura* foram depositadas nos discos amostradores de quartzo e para quantificação dos elementos foram preparadas curvas de calibração. Os limites de detecção obtidos foram de $20\mu\text{g g}^{-1}$ para S, $0,6\mu\text{g g}^{-1}$ para V, $0,1\mu\text{g g}^{-1}$ para Fe e $0,4\mu\text{g g}^{-1}$ para Ni. A reprodutibilidade, expressa como desvio padrão relativo (DPR), ficou na faixa de 2 a 6 %. A acurácia, dentro do intervalo de 4 %, foi confirmada pela análise do material de referência padrão NIST 1634a e de amostras que haviam sido previamente analisadas por técnicas de absorção atômica ou ativação de nêutrons. Os autores concluíram que o TXRF é uma técnica de baixo custo, na qual é requerido um preparo de amostra simples e rápido, podendo ser de grande utilidade para a determinação de elementos metálicos em amostras de petróleo e de matrizes similares.

Schirmacher e colaboradores (1993) utilizaram a técnica de TXRF para diferenciar óleos combustíveis puros de óleos residuais de transporte marítimo. Os autores usaram a diluição direta com tolueno como método de preparo de amostras, Ga como padrão interno e determinaram simultaneamente as concentrações de Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Pb em vários óleos. Os elementos Ca, Fe, Ni, V e Zn foram usados para distinguir os dois tipos de óleo. A concentração desses elementos pode ser utilizada nos casos em que os capitães ou chefes dos navios de transporte tentam ocultar a descarga ilegal de óleos usados no mar.

Pasti et al. (1996) desenvolveram um método para determinação de S, V, Fe, Ni, Pb, Mn e Sc em frações de destilados de petróleo cru (petrol, óleo diesel e óleo combustível) por TXRF. As amostras foram diluídas em tetraidrofurano e gálio foi utilizado como padrão interno. Os autores descreveram que a análise por TXRF é um poderoso método para determinação de elementos metálicos e não metálicos em frações destiladas de petróleo.

Vilhunen e colaboradores (1997) estudaram a aplicabilidade e o desempenho da técnica de TXRF na análise de amostras de materiais de indústrias químicas e de refino de óleo. As amostras analisadas foram partículas depositadas de emissão de diesel, uréia e fenóis, os quais foram digeridos utilizando plasma frio de oxigênio (CPA do inglês cool oxygen plasma digestion) e Ga foi utilizado como padrão interno. Os autores concluíram que a associação da metodologia de digestão com o TXRF foi uma estratégia adequada para laboratórios industriais.

Cinosi et al. (2011) propuseram um método utilizando TXRF para determinação direta de elementos traço em produtos finais da indústria petroquímica ou intermediários de sínteses de surfactantes. Os elementos Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Rh, Sn, Sr, V e Zn foram determinados em parafinas lineares, olefinas, alquilbenzenos lineares, álcoois lineares e ésteres, sendo que as concentrações metálicas estavam abaixo de $1 \mu\text{g g}^{-1}$. A metodologia consistia da mistura da amostra com padrão interno (Ga), secagem e posterior leitura no TXRF. O método desenvolvido apresentou limites de detecção abaixo de $0,05 \mu\text{g g}^{-1}$ e na maioria dos casos abaixo de $0,005 \mu\text{g g}^{-1}$. Os resultados do método utilizando TXRF foram comparados com o método de referência ASTM D5708, que utiliza ICP OES como técnica de determinação, mostrando acurácia comparáveis com o método de referência.

Bilbrey et al. (1987) utilizaram a TXRF para analisar soluções padrão de óleo Conostan após sua diluição com clorofórmio usando Ni como padrão interno. Os autores diluíram 1 g de óleo em 10 mL de clorofórmio e desta solução apenas 1 μL foi depositado no disco amostrador, para evitar que a película final formada escorresse. Os autores reportaram um amplo intervalo para quantificação para os elementos Ti, Cr, Ni, Fe, Cu, Zn e Pb na amostra de óleo Conostan S-12. Os autores concluíram que a técnica de TXRF, embora ainda pouco utilizada para produtos petrolíferos, é promissora para a análise de óleos.

Assim, o estudo de um novo método de quantificação multielementar em óleo lubrificante utilizando TXRF é vantajoso, devido à vantagens supracitadas, tendo potencial econômico e ambiental, uma vez que o óleo lubrificante possui compostos como sulfonatos e fenatos de cálcio que são utilizados como inibidores de detergentes e dispersantes; ditiofosfatos, fosfatos e fosfitos que são utilizados agentes antioxidantes, de extrema pressão e anti-desgaste; dialquiditiofosfatos, ditiocarbamatos, fenolatos e carboxilatos de zinco que são utilizados como antioxidantes, inibidores de corrosão, aditivos anti-desgaste, detergentes, aditivos de pressão extrema, óleos de cárter, lubrificantes de engrenagens hipoides, óleos de motores de pistão de aviões, óleos de turbina, fluidos de transmissão automática e lubrificantes de freios; e compostos de enxofre como sulfonatos, tiofosfatos, polisulfitos e outros compostos sulfurados que são utilizados como detergentes, agentes de extrema pressão e anti-desgaste. Ainda, em óleos lubrificantes usados, o zinco indica desgaste em selos de neoprene e tubulação galvanizada (NADKARNI, 2010; ASTM D4927, 2015; ASTM 6443, 2014; ASTM D6481, 2014; ASTM D7751, 2016).

2.3 Determinação elementar e Padronização Interna

Na determinação quantitativa elementar por TXRF, um fator de extrema importância, como descrito anteriormente, é a utilização da adição de padrão interno às amostras. O elemento escolhido como padrão interno não deve estar contido na amostra, nem interferir ou sofrer interferência de outro elemento presente na amostra, visto que o padrão interno permite a correção de flutuações no gerador de raios-X, erros operacionais, e demais instabilidades do sistema. (ROCHA, 2015; RESENDE e NASCENTES, 2015; DE LA CALLE et al., 2014).

No caso dos óleos lubrificantes, a metodologia normalizada ASTM D4927 (2015) recomenda o uso de octato de níquel, de titânio, de zircônio ou naftenato de prata como padrão interno de calibração, entretanto, a literatura reporta que níquel está presente em nível traço nas amostras de petróleo cru e suas frações (NADKARNI, 2010; OJEDA et al., 1993; PASTI et al., 1996). Outras normas internacionais reportam a necessidade da quantificação de Ni em frações de petróleo (ASTM D5708, 2015) e em óleos lubrificantes (ASTM D5185, 2013), além disso, o método normalizado ASTM D5185 (2013) recomenda o uso de cádmio, cobalto ou ítrio como solução padrão interna, enquanto que, o método ASTM D4951 (2014) indica o uso de Ag, Be, Cd, Co (mais comum), La, Mn, Pb ou Y; essas duas metodologias utilizam como técnica o ICP OES.

A equação, utilizada na análise quantitativa, que relaciona a intensidade dos raios-X da linha característica $K\alpha$ ou $L\alpha$ emitida para o elemento i (I_i , expressa em cps) com a sensibilidade elementar do sistema para o elemento i (S_i , expressa em cps L mg⁻¹), é apresentada na Equação 4-1 (TOROK et al., 1996).

$$I_i = S_i \cdot C_i \quad (4-1)$$

onde C_i é a concentração do elemento i (expressa em L mg⁻¹). Da mesma forma ela pode ser descrita para o padrão interno, pela Equação 4-2.

$$I_p = S_p \cdot C_p \quad (4-2)$$

Para calcular a concentração do elemento de interesse é necessário o conhecimento do valor da sensibilidade relativa S'_i desse elemento. Este valor é adimensional e indica uma relação entre a intensidade do pico do elemento e a quantidade de amostra. Uma forma de

calcular a S'_i é efetuando a divisão da Equação 4-1 pela 4-2, isto é, a razão entre a sensibilidade do analito e a do padrão interno, obtendo a Equação 4-3 (ROCHA, 2015).

$$S'_i = \frac{I_i \cdot C_p}{I_p \cdot C_i} \quad (4-3)$$

Então a concentração do elemento é obtida isolando na Equação 4-4.

$$C_i = \frac{I_i \cdot C_p}{I_p \cdot S'_i} \quad (4-4)$$

3. Objetivo

O objetivo geral deste capítulo foi desenvolver e validar uma metodologia simples e rápida para determinação direta de Ca, P, S e Zn em amostras de óleo lubrificante empregando a diluição da amostra em solvente orgânico como forma de preparo de amostras e posterior determinação elementar por fluorescência de raios-X por reflexão total (TXRF).

Os objetivos específicos foram:

- Investigar a influência do volume da amostra (50 ou 100 μL), do tempo de medição (250 ou 500 s) e o volume depositado no suporte de amostra de vidro de quartzo (5 ou 10 μL) na quantificação de Ca, P, Zn e S em amostras de óleo lubrificante utilizando xileno como solvente.
- Utilizar as condições otimizadas com xileno para estudar outros solventes orgânicos (querosene ou hexano);
- Determinar Ca, P, Zn, e S por TXRF;
- Validar a metodologia proposta, avaliando as figuras de mérito precisão, veracidade, limites de detecção e quantificação, dentre outras.
- Comparar a metodologia proposta com dados de um ensaio interlaboratorial;
- Aplicar o método validado na análise de diferentes amostras de óleos lubrificantes novos e usados.

4. Materiais e Métodos

4.1 Instrumentação

As medições de TXRF foram realizadas utilizando o Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Reflexão Total portátil S2 PICOFOX TXRF (Bruker Nano GmbH, Karlsruhe, Alemanha). O espectrômetro é equipado com uma fonte de excitação de tubo de molibdênio - $K\alpha$ 17,5 keV (600 μ A, 50 kV, 50 W), um monocromador *multi-layer*, um detector *silicon drift detector* com 10 mm² de área ativa e a resolução do detector é melhor do que 160 eV a 10 kpcs (para a linha Mn $K\alpha$). O processamento dos espectros de raios-X e a determinação da composição foram realizados utilizando o *software* SPECTRA versão 7.0 (Bruker Nano GmbH, Karlsruhe, Alemanha).

Utilizou-se um agitador vortex (Marconi, MA-162, Brasil) para preparar as soluções e uma estufa com circulação e renovação de ar (Tecnal, modelo TE-394/1, Brasil) para secagem da amostra.

4.2 Materiais, reagentes e soluções

Todos os reagentes empregados neste trabalho foram grau analítico. Xileno (C₈H₁₀, Vetec Fine Chemicals LTD, Rio de Janeiro, Brasil), querosene (Sigma-Aldrich GmbH, Seelze, Alemanha) e hexano (C₆H₁₄, Vetec Fine Chemicals LTD, Rio de Janeiro, Brasil) foram utilizados para a diluição das amostras. Utilizou-se a solução padrão de ítrio (Y) (1000 μ g g⁻¹) como padrão interno (Spex Sample Preparation, Metuche, NJ, EUA).

Discos de quartzo (Bruker Nano GmbH, Karlsruhe, Alemanha) com 30 mm de diâmetro e uma espessura de 3,0 x 0,1 mm foram utilizados para depósito e leitura da amostra. Para limpeza dos discos de quartzo foram usados detergentes não iônicos (RBS, Sigma Aldrich GmbH, Seelze, Alemanha) e ácido nítrico 10% (HNO₃, Vetec Fine Chemicals LTD, Rio de Janeiro, Brasil). Para siliconizar os discos foi utilizado um volume de 10 μ L de uma solução de silicone em isopropanol (Serva TM, Heidelberg, Alemanha) para gerar uma superfície hidrofóbica e evitar a propagação da gota de amostra antes da análise.

4.3 Material de referência e amostras

A amostra de óleo lubrificante do teste interlaboratorial ASTM (LU-1209) foi utilizada para otimizar e avaliar o desempenho do método. Oito amostras de óleos lubrificantes novos de motor, 20W/50 (API SJ), foram compradas em postos de gasolina e supermercados e quatro amostras de óleos usados foram obtidas de postos de gasolina e oficinas mecânicas, nos estados de Minas Gerais e Espírito Santo. As amostras de óleos novos foram nomeadas como ON-01 a ON-08 e as de óleos usados como OU-01 a OU-04.

4.4 Otimização de métodos

Um volume de 50 ou 100 μL da amostra LU-1209 foi colocado em tubo Eppendorf. Depois, 50 μL de solução padrão de Y na concentração de 1000 mg L^{-1} foi adicionada como padrão interno, e o volume foi completado para 1 mL com xileno. A solução formada foi homogeneizada durante 1 min em um vortex. Uma alíquota de 5 ou 10 μL desta solução foi depositada no centro dos discos de quartzo, previamente limpos e siliconizados, e seca em estufa durante 10 min a uma temperatura de $70 \text{ }^\circ\text{C}$ para formar uma película fina na superfície dos discos. Após a secagem, os elementos foram quantificados por TXRF nos tempos de medida de 250 ou 500 s.

4.5 Procedimento geral

Após a otimização, um volume de 50 μL da amostra foi colocado em tubo Eppendorf. Em seguida, 50 μL de solução padrão 1000 mg L^{-1} de Y e 900 μL de solvente (xileno, querosene ou hexano) foram adicionados ao tubo. A mistura foi homogeneizada durante 1 min. Uma alíquota de 5 μL desta solução foi depositada sobre discos de quartzo siliconizado e seca em uma estufa a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 min. A quantificação de elementos foi realizada por TXRF no tempo de medida de 250 s.

4.6 Validação do método

A metodologia foi avaliada seguindo as diretrizes do DQO-CGCRE-008 do INMETRO (2016) de acordo com a IUPAC (THOMPSON et al., 2002). Os limites inferiores de detecção

(LLD) e quantificação (LQ), precisão e veracidade foram determinados utilizando o procedimento geral descrito no item 4.5 e a amostra de óleo lubrificante do teste interlaboratorial ASTM (LU-1209).

A precisão do método foi verificada por repetibilidade utilizando nove repetições independentes para cada condição. As concentrações dos elementos foram calculadas e o teste de Grubbs foi utilizado para avaliar e remover valores extremos. Os valores após exclusão foram utilizados para determinar o desvio padrão relativo (DPR).

A veracidade foi estimada pela preparação de oito repetições independentes da amostra ASTM. O experimento foi realizado no mesmo dia, em ordem aleatória e depois a recuperação foi calculada.

O LLD nas técnicas de TXRF é normalmente calculado de acordo com a Equação 4-5. Assume-se que um elemento é considerado como detectável se a área do pico for mais do que três vezes as linhas de fundo.

$$LLD = \frac{3 \cdot c_i \cdot \sqrt{I_{bkg}}}{I_{pico}} \quad (4-5)$$

onde c_i é a concentração do elemento i , I_{bkg} é a área de fundo subjacente ao pico de fluorescência e I_{pico} é a área do pico de fluorescência em contagens por segundo.

O LQ foi calculado como sendo 3,3 vezes os valores de LLD.

4.7 Determinação de Ca, P, S e Zn em óleos lubrificantes novos e usados

Após sua otimização e validação, o método foi aplicado para quantificação de Ca, P, S e Zn em oito amostras novas e quatro usadas de óleo lubrificante. As amostras foram preparadas e analisadas em triplicata seguindo o procedimento geral descrito no item 4.5.

5. Resultados e discussão

O procedimento de preparo de amostra foi otimizado usando o material de referência de teste interlaboratorial ASTM (LU-1209) diluído em xileno. As condições otimizadas com xileno foram aplicadas para estudo de outros dois solventes (querosene ou hexano). As figuras de mérito analíticas (recuperação, precisão, LLD e LQ) foram utilizadas para validar a

metodologia e, por fim, o método foi aplicado para quantificação de Ca, P, S e Zn em amostras de óleos lubrificantes novos e usados.

5.1 Otimização de métodos

Os parâmetros experimentais (volume da amostra, tempo de medida e volume da alíquota depositada nos discos de quartzo) foram otimizados utilizando a amostra de óleo lubrificante do ensaio interlaboratorial ASTM (LU-1209), utilizando xileno como solvente. Para isso, as soluções foram preparadas de forma independente e os elementos foram analisados por TXRF, em ordem aleatória.

As melhores recuperações foram observadas quando 50 μL de amostra foram misturados com 50 μL de Y e 900 μL de xileno. Nesta mistura, a concentração de Y está em torno de 500 mg L^{-1} . Os valores da composição elementar fornecida pelo teste interlaboratorial para amostra LU-1209 foram de $1866 \pm 109 \text{ mg L}^{-1}$ de Ca, $654 \pm 45 \text{ mg L}^{-1}$ de P, $2252 \pm 243 \text{ mg L}^{-1}$ de S e $724 \pm 54 \text{ mg L}^{-1}$ de Zn. Os três primeiros elementos foram determinados por ICP OES utilizando o método ASTM D5185 (2013) e o enxofre por fluorescência de ultravioleta utilizando o método ASTM D5453 (2016). A composição elementar é diferente para cada analito, contudo, quando 50 μL de amostra são usados, a concentração de Y é mais próxima à dos analitos estudados, então este volume de amostra foi escolhido.

As recuperações para xileno, querosene e hexano são apresentadas na Tabela 4-1 e variaram de 96 – 104% para Ca, 103 – 143% para P, 86 – 101% para S e 100 – 117% para Zn. De acordo com os resultados verificou-se que o melhor volume de alíquota depositada no disco de quartzo e o melhor tempo de medida foram 5 μL e 250 s, respectivamente, para todos os solventes. Nestas condições, para todos os elementos, as recuperações ficaram entre 88 e 117%, e os desvios padrão obtidos para cada medição foram inferiores a 8,8%, mostrando boa recuperação e precisão dos resultados.

As recuperações utilizando volumes de alíquotas depositados no suporte de quartzo de 5 ou 10 μL , no mesmo tempo de medição, foram semelhantes quando aplicado o teste F e o teste-*t* a um nível de confiança de 95%. Observou-se também que, na maioria dos experimentos, tempos de medida mais longos geraram uma menor recuperação. O LLD também foi correlacionado à escolha do tempo de medição. Como descrito por Resende et al. (2016) e Cinosi et al. (2011), deve haver um compromisso entre sensibilidade e produtividade para a técnica TXRF, onde tempos de medição mais longos diminuem o LLD, fato este que

pode ser observado na Equação 4-5, já que o LLD é inversamente proporcional à intensidade do pico que, por sua vez, é apresentada em contagens por segundo (ROCHA, 2015). No entanto, a diferença entre os valores de LLD obtidos foram pequenos e assim o menor tempo (250 s) foi escolhido.

Tabela 4-1. Recuperações para Ca, P, S e Zn nos experimentos de otimização para a amostra LU-1209 (média \pm desvio relativo, n=3).

Alíquota depositada no disco de quartzo (μL)	Tempo de medida (s)	Recuperação (%)			
		Ca	P	S	Zn
Xileno					
5	250	104 \pm 8	106 \pm 1	88 \pm 5	117 \pm 8
	500	101 \pm 8	110 \pm 3	86 \pm 8	111 \pm 5
10	250	101 \pm 10	122 \pm 8	90 \pm 8	109 \pm 7
	500	102 \pm 8	123 \pm 6	88 \pm 4	115 \pm 9
Querosene					
5	250	100 \pm 2	105 \pm 9	100 \pm 6	113 \pm 1
	500	98 \pm 4	103 \pm 11	96 \pm 1	110 \pm 5
10	250	100 \pm 1	113 \pm 5	94 \pm 4	112 \pm 2
	500	98 \pm 2	109 \pm 7	92 \pm 3	109 \pm 3
Hexano					
5	250	102 \pm 4	115 \pm 7	101 \pm 1	102 \pm 2
	500	101 \pm 3	124 \pm 3	98 \pm 1	101 \pm 2
10	250	96 \pm 7	143 \pm 2	96 \pm 8	100 \pm 3
	500	96 \pm 7	125 \pm 7	97 \pm 4	100 \pm 2

Bilbrey et al. (1987) relataram a dificuldade de trabalhar com volumes maiores do que 1 μL , porque o refletor do espectrômetro utilizado pelos autores foi montado verticalmente como o usado nesse trabalho e o filme fino de óleo acima deste volume deveria fluir. Em contraste com os resultados obtidos neste estudo, observou-se a formação de uma camada fina e homogênea com 5 ou 10 μL . Aumentar volumes de amostra pode ser uma boa opção para trabalhar com elementos em baixa concentração, no entanto, volumes maiores que 10 μL as amostras podem fluir como descrito por Bilbrey et al. [1987], devido à sua viscosidade.

A título de ilustração, os espectros de raios-X do branco e da amostra de óleo lubrificante do teste interlaboratorial ASTM (LU-1209) utilizando os parâmetros otimizados para xileno são apresentados na Figura 4-2. Os picos de fluorescência de Ca ($K\alpha$ 3,7 keV), P ($K\alpha$ 2,0 keV), S ($K\alpha$ 2,3 keV), Zn ($K\alpha$ 8,6 keV) e Y (padrão interno - $K\alpha$ 14,9 keV) utilizados na quantificação destes elementos são realçados e marcados na Figura 4-2b.

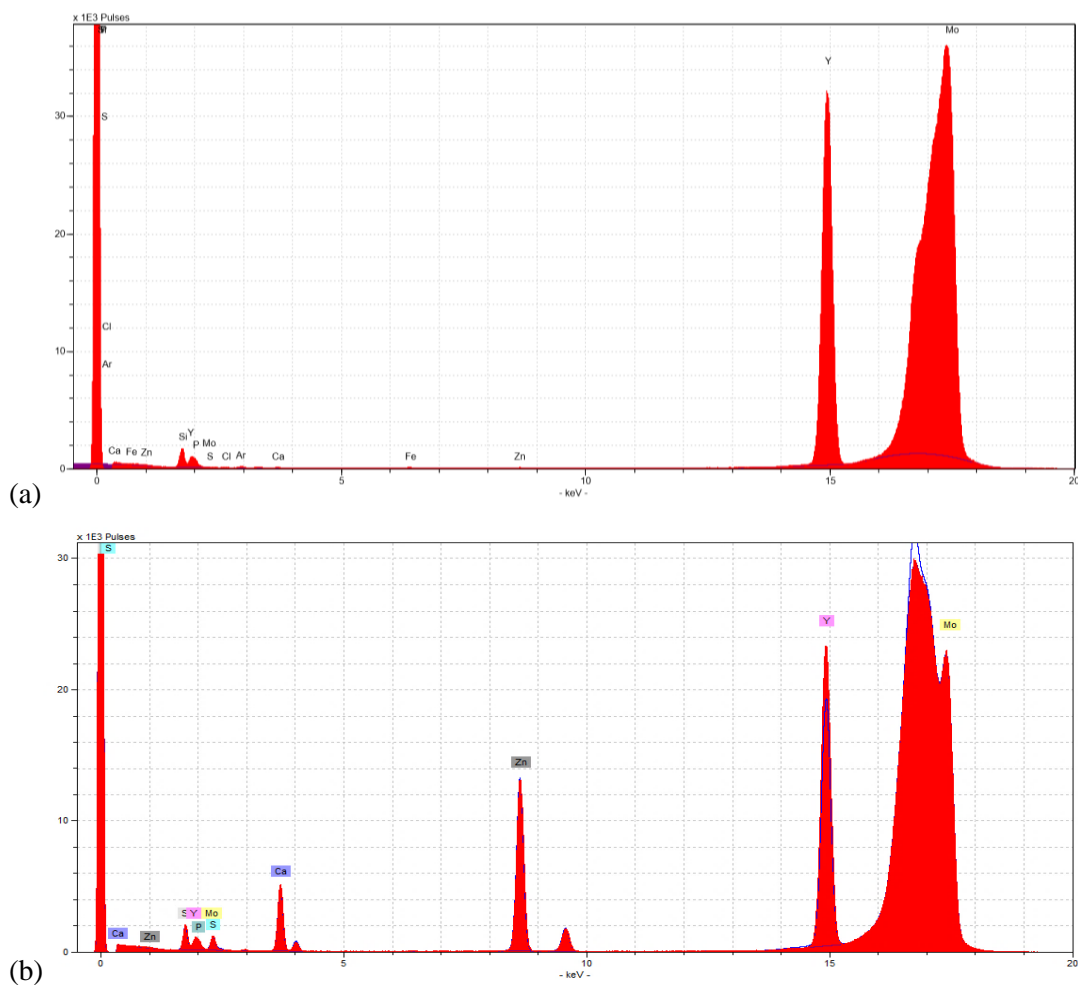


Figura 4-2. Espectros de Raios-X do (a) branco (xileno + Y) e da (b) amostra de teste interlaboratorial ASTM (LU-1209) em xileno.

5.2 Validação do método

Na Tabela 4-2 são apresentados os valores reportados do teste interlaboratorial ASTM e os parâmetros de validação obtidos para o método proposto utilizando a mesma amostra de óleo lubrificante (LU-1209).

Os valores de concentração usando o método proposto concordaram com os valores de teste interlaboratorial ASTM para todos os analitos avaliados em um intervalo de confiança de 95%, exceto para zinco usando xileno e querosene. As recuperações foram satisfatórias tendo variado de 99 a 111% com desvios padrão relativos menores que 10%. O LLD variou de 2,4 a 3,9 mg L⁻¹ para Ca, 31,4 a 51,0 mg L⁻¹ para P, 16,8 a 27,1 mg L⁻¹ para S e 0,3 a 0,5 mg L⁻¹ para Zn. Portanto, o método proposto tem boa acurácia para a determinação de Ca, P, S e Zn em óleos lubrificantes.

Tabela 4-2. Parâmetros de validação para amostra de teste interlaboratorial ASTM (LU-1209).

Parâmetro	Elemento			
	Ca	P	S	Zn
Valores do teste interlaboratorial ASTM				
Concentração (mg L ⁻¹)	1866 ± 109	654 ± 45	2252 ± 243	724 ± 54
Método proposto usando Xileno				
Valores Medidos (mg L ⁻¹) (n=8)	1874 ± 32	654 ± 31	2231 ± 51	771 ± 14
Recuperação (%) (n=8)	100	100	99	106
DPR (%) (n=8)	1,7	4,7	2,3	1,8
LLD (mg L ⁻¹) (n=10)	2,4	31	17	0,3
LQ (mg L ⁻¹) (n=10)	8,1	105	56	1,1
Método proposto usando Querosene				
Valores Medidos (mg L ⁻¹) (n=8)	1861 ± 116	654 ± 58	2238 ± 88	804 ± 15
Recuperação (%) (n=8)	100	100	99	111
DPR (%) (n=8)	6,2	8,8	3,9	1,8
LLD (mg L ⁻¹) (n=10)	2,6	34	18	0,4
LQ (mg L ⁻¹) (n=10)	8,8	113	60	1,2
Método proposto usando Hexano				
Valores Medidos (mg L ⁻¹) (n=8)	1882 ± 93	667 ± 67	2285 ± 224	756 ± 48
Recuperação (%) (n=8)	101	102	102	104
DPR (%) (n=8)	4,9	10	9,8	6,3
LLD (mg L ⁻¹) (n=10)	3,9	51	27	0,5
LQ (mg L ⁻¹) (n=10)	13	170	91	1,8

5.3 Quantificação de Ca, P, S e Zn em amostras de óleos lubrificantes novos e usados

A metodologia proposta usando TXRF foi aplicada para quantificação de Ca, P, S e Zn em oito amostras de óleos lubrificantes novos e em quatro amostras de óleos usados. Os resultados destas análises são apresentados na Figura 4-3. Na quantificação dos óleos comerciais novos a concentração variou de 1751 – 3711 mg L⁻¹; 852 – 1012 mg L⁻¹; 1012 – 1219 mg L⁻¹ e 2633 – 9147 mg L⁻¹; e para óleos usados de 1620 – 3371 mg L⁻¹; 704 – 1277 mg L⁻¹; 898 – 1593 mg L⁻¹ e 2027 – 6380 mg L⁻¹ para Ca, P, Zn e S, respectivamente. É interessante mencionar que os espectros obtidos das amostras são muito semelhantes aos mostrados na Figura 4-2.

Na Tabela 4-3, é possível observar um perfil semelhante nas concentrações de Ca, P e Zn em amostras novas e usadas, mas diferente para S. Por outro lado, pode-se ressaltar a variação na composição dos elementos nos óleos lubrificantes, como por exemplo, podem ser observadas amostras com mais alto teor de elementos como a ON-03 e amostras com teores

mais baixos como a ON-06. Isso se deve ao fato, como mencionando no Capítulo 1, de que a regulamentação brasileira não prevê uma quantidade mínima ou máxima destes elementos em óleos lubrificantes novos e usados, apenas seu monitoramento (ZMOZINSKI et al., 2010).

Tabela 4-3. Concentração de Ca, P, S e Zn (média \pm desvio padrão, mg L⁻¹) nas amostras de óleo lubrificantes (n=3) utilizando a metodologia proposta (TXRF) para três solventes (xileno, querosene e hexano).

Amostras	Ca			P			S			Zn		
	Xileno	Querosene	Hexano	Xileno	Querosene	Hexano	Xileno	Querosene	Hexano	Xileno	Querosene	Hexano
ON1	2330 \pm 120	2318 \pm 60	2317 \pm 35	1023 \pm 41	1018 \pm 91	1020 \pm 91	7128 \pm 363	7166 \pm 350	7238 \pm 358	1123 \pm 40	1092 \pm 55	1059 \pm 35
ON2	1888 \pm 13	1880 \pm 82	1844 \pm 111	959 \pm 51	1008 \pm 71	918 \pm 67	2625 \pm 28	2653 \pm 58	2619 \pm 62	1040 \pm 24	1046 \pm 73	903 \pm 70
ON3	2268 \pm 198	2262 \pm 48	2272 \pm 140	1017 \pm 94	1137 \pm 99	1098 \pm 93	6099 \pm 712	6518 \pm 572	6613 \pm 249	1138 \pm 71	1171 \pm 112	1072 \pm 82
ON4	1622 \pm 124	1678 \pm 131	1770 \pm 20	869 \pm 148	1001 \pm 85	978 \pm 56	5477 \pm 687	5093 \pm 523	5531 \pm 431	849 \pm 36	884 \pm 71	874 \pm 30
ON5	1694 \pm 55	1703 \pm 43	1724 \pm 105	896 \pm 30	846 \pm 29	893 \pm 68	8502 \pm 496	8171 \pm 291	8467 \pm 605	9745 \pm 29	984 \pm 28	874 \pm 61
ON6	2714 \pm 61	2629 \pm 155	2653 \pm 55	804 \pm 255	871 \pm 27	843 \pm 67	2691 \pm 171	2844 \pm 106	3013 \pm 311	879 \pm 24	827 \pm 31	844 \pm 82
ON7	1838 \pm 113	1797 \pm 52	1955 \pm 141	1010 \pm 109	1054 \pm 29	1007 \pm 72	3265 \pm 272	3300 \pm 115	3309 \pm 347	1132 \pm 74	1122 \pm 30	1054 \pm 104
ON8	2159 \pm 145	2105 \pm 176	2294 \pm 74	990 \pm 74	968 \pm 90	966 \pm 111	5904 \pm 448	5769 \pm 446	6271 \pm 209	1020 \pm 67	985 \pm 79	985 \pm 34
OU1	1969 \pm 110	1910 \pm 110	1960 \pm 94	791 \pm 39	890 \pm 80	899 \pm 24	3550 \pm 169	3744 \pm 95	3770 \pm 123	942 \pm 12	917 \pm 18	900 \pm 16
OU2	2961 \pm 140	2934 \pm 41	2924 \pm 78	1216 \pm 159	1317 \pm 26	1170 \pm 43	3390 \pm 338	3318 \pm 36	3410 \pm 76	1397 \pm 61	1397 \pm 33	1334 \pm 28
OU3	1456 \pm 79	1501 \pm 17	1481 \pm 64	934 \pm 98	866 \pm 50	767 \pm 39	1902 \pm 160	1865 \pm 135	2056 \pm 105	853 \pm 29	849 \pm 19	819 \pm 12
OU4	2188 \pm 121	2158 \pm 67	2105 \pm 68	1164 \pm 104	1075 \pm 68	1130 \pm 32	5006 \pm 447	5080 \pm 241	5721 \pm 207	1237 \pm 82	1175 \pm 34	1123 \pm 17

Além disso, os resultados da quantificação de Ca, P, S e Zn nas amostras utilizando os três solventes são semelhantes. A metodologia foi aplicada com sucesso às amostras de óleos lubrificantes novos e usados, utilizando baixos volumes de amostra e de solventes orgânicos. Embora, esta metodologia utilize solventes orgânicos e que sejam consideradas sua alta toxicidade e volatilidade, o baixo volume utilizado desses solventes e sua evaporação em um forno fechado podem reduzir o risco e a geração de resíduos.

6. Conclusões

O método analítico desenvolvido para a determinação das concentrações de Ca, P, S e Zn em amostras de óleos lubrificantes novos e usados utilizando TXRF apresenta adequados limite de quantificação, limite inferior de detecção, precisão e veracidade para três diferentes solventes (xileno, querosene ou hexano). Além disso, este método oferece vantagens visto que utiliza pequenas quantidades de amostra (50 µL) e de solvente (900 µl). A calibração foi realizada empregando Y como padrão interno, não necessitando curva de calibração. A técnica tem uma ampla faixa dinâmica de medida, ao mesmo tempo em que não é destrutiva, de fácil operação, que não utiliza gases ou água para esfriamento e exige um tempo de análise relativamente curto (250 s). O método apresentado minimiza o resíduo produzido, apresenta baixo custo de implementação em comparação com outras técnicas atômicas e pode realizar a quantificação multi-elementar. O procedimento descrito é bastante adequado para a análise de rotina do óleo lubrificante porque é uma alternativa simples, rápida e de baixo custo operacional para monitoramento desses elementos na indústria petroquímica.

Capítulo 5 – Considerações Finais

As metodologias desenvolvidas e validadas neste trabalho para determinação de elementos em óleos lubrificantes são alternativas eficientes, precisas e exatas, além de adequadas para a análise de rotina na quantificação dos elementos estudados para o monitoramento da qualidade do óleo na indústria petroquímica. Na Tabela 5-1, apresentada a seguir, são apresentadas as vantagens e os destaques das metodologias propostas neste trabalho em relação as normas de referência utilizadas e as metodologias encontradas na literatura e a.

Tabela 5-1. Vantagens e destaques das metodologias propostas neste trabalho em relação às normas de referência e a literatura.

Metodologias	Elementos	Vantagens	Destaques
Digestão assistida por radiação micro-ondas em fornos com cavidade e determinação por FAAS	Ca Zn Mg Cu Fe	<ul style="list-style-type: none"> • uso de padrões inorgânicos, • quantificação por FAAS, reduzindo o custo operacional, se comparada a outras técnicas espectrométricas como ICP-OES, • não utiliza solventes orgânicos, logo os resíduos são menos tóxicos, • utilização de ácidos mais diluídos, • menor tempo de digestão, • menor consumo de reagentes e geração de resíduos. 	<ul style="list-style-type: none"> • utilização, pela primeira vez, de ácidos mais diluídos para quantificação de Ca, Zn, Mg, Cu e Fe, • menor consumo de reagentes e geração de resíduos menos ácidos, • menor tempo de digestão.
Sistemas aquosos bifásicos (SAB) e determinação por FAAS	Ca Zn	<ul style="list-style-type: none"> • um método simples e de baixo custo, • método ambientalmente seguro (constituintes atóxicos, não inflamáveis, biodegradáveis e reutilizáveis), • o emprego direto da amostra, sem etapa prévia de digestão, 	<ul style="list-style-type: none"> • a ditizona foi utilizada, pela primeira vez, no SAB como agente extrator, • validação do método, pela primeira vez, para zinco e cálcio no SAB, • o emprego direto e pela primeira vez da

		<ul style="list-style-type: none"> • redução na massa de amostra utilizada para seu preparo, • os reagentes utilizados são baixo custo (componente principal → água), • curto tempo para separação de fases, • não utiliza solventes orgânicos, • possibilita o uso de padrões inorgânicos, • quantificação por FAAS, reduzindo o custo operacional, se comparada a outras técnicas espectrométricas como ICP-OES, • menor consumo de reagentes e geração de resíduos. 	<p>amostra de óleo lubrificante no SAB, sem etapa prévia de digestão,</p> <ul style="list-style-type: none"> • redução na massa de amostra utilizada para seu preparo, • possibilita o uso de padrões inorgânicos, • é uma alternativa ambientalmente segura que segue princípios da Química Verde.
Diluição com solvente orgânico	Ca P S Zn	<ul style="list-style-type: none"> • multi-elementar, se comparado com FAAS, • redução de tempo e simplicidade de preparo, • baixos volumes de amostra (50 µL) e solventes (900 µL) foram usados, minimizando a geração de resíduos, • não necessita curva de calibração, utilização de padrão interno de Y, • não utiliza água ou gases para esfriamento, • demanda um tempo curto de análise (250 s). 	<ul style="list-style-type: none"> • utilização da técnica de TXRF, pela primeira vez, para quantificação de óleos lubrificantes, • não necessita curva de calibração, utilização de padrão interno de Y, • baixos volumes de amostra (50 µL) e solventes (900 µL) foram usados, minimizando a geração de resíduos, • não utiliza água ou gases para esfriamento, • demanda um tempo curto de análise (250 s).

Na Tabela 5-2, são apresentadas as concentrações dos elementos estudados nas amostras utilizando as metodologias propostas e métodos normalizados.

Tabela 5-2. Concentrações dos elementos nas amostras de óleos lubrificantes obtidas neste trabalho.

Amostras	Método Digestão / FAAS ($\mu\text{g g}^{-1}$)					Método SAB / FAAS ($\mu\text{g g}^{-1}$)		Método Diluição (Querosene) / TXRF (mg L^{-1})				ASTM D5185 (Xileno / ICP-OES) ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Método ASTM D4628 (Querosene / FAAS) ($\mu\text{g g}^{-1}$)		
	Ca	Zn	Mg	Cu	Fe	Zn	Ca	Ca	P	S	Zn	Zn	Ca	Zn	Mg
ON-01	2398 ± 34	943 ± 15	9,6 ± 0,2	-	-	1076 ± 3	2164 ± 114	2318 ± 60	1018 ± 91	7166 ± 350	1092 ± 55	998 ± 10	2358 ± 32	910 ± 15	11,8 ± 0,4
ON-02	1957 ± 16	872 ± 6	3,8 ± 0,1	-	-	1013 ± 1	-	1880 ± 82	1008 ± 71	2653 ± 58	1046 ± 73	919 ± 4	1945 ± 31	872 ± 4	3,8 ± 0,2
ON-03	2249 ± 27	951 ± 8	9,0 ± 0,7	-	-	1165 ± 3	2269 ± 122	2262 ± 48	1137 ± 99	6518 ± 572	1171 ± 112	1143 ± 7	2342 ± 41	947 ± 20	10 ± 1
ON-04	2013 ± 139	822 ± 4	19 ± 3	-	-	972 ± 3	1801 ± 120	1678 ± 131	1001 ± 85	5093 ± 523	884 ± 71	910 ± 7	1991 ± 27	739 ± 38	19 ± 2
ON-05	1683 ± 47	810 ± 7	7,3 ± 0,2	-	-	948 ± 2	1851 ± 62	1703 ± 43	846 ± 29	8171 ± 291	984 ± 28	948 ± 13	1789 ± 12	710 ± 10	8,1 ± 0,8
ON-06	2979 ± 103	802 ± 65	12,9 ± 0,3	-	-	1170 ± 2	2698 ± 33	2629 ± 155	871 ± 27	2844 ± 106	827 ± 31	1153 ± 10	3058 ± 24	788 ± 29	14,7 ± 0,4
ON-07	1865 ± 92	813 ± 49	4,2 ± 0,4	-	-	887 ± 1	1833 ± 36	1797 ± 52	1054 ± 29	3300 ± 115	1122 ± 30	869 ± 13	1909 ± 40	935 ± 25	4,7 ± 0,2
ON-08	2305 ± 70	940 ± 49	8,8 ± 0,3	-	-	1121 ± 3	2278 ± 300	2105 ± 176	968 ± 90	5769 ± 446	985 ± 79	1053 ± 7	2310 ± 58	878 ± 6	9,4 ± 0,2
OU-01	2088 ± 35	1200 ± 204	34 ± 3	15 ± 2	27 ± 2	930 ± 4	2078 ± 221	1910 ± 110	890 ± 80	3744 ± 95	917 ± 18	990 ± 7	1990 ± 98	1152 ± 23	32,4 ± 0,6
OU-02	2931 ± 64	778 ± 71	22,1 ± 0,3	10 ± 1	18 ± 1	1349 ± 3	3241 ± 1	2934 ± 41	1317 ± 26	3318 ± 36	1397 ± 33	1537 ± 12	2985 ± 155	808 ± 68	23 ± 1
OU-03	1642 ± 109	980 ± 72	8,7 ± 0,4	103 ± 7	38 ± 2	1147 ± 2	1505 ± 72	1501 ± 17	866 ± 50	1865 ± 135	849 ± 19	1236 ± 30	1559 ± 134	572 ± 26	8,8 ± 0,2
OU-04	2351 ± 10	1114 ± 55	18,4 ± 0,2	7 ± 1	106 ± 2	741 ± 1	-	2158 ± 67	1075 ± 68	5080 ± 241	1175 ± 34	747 ± 16	2215 ± 139	1086 ± 58	19 ± 1
LU-1209	2080 ± 95	753 ± 36	8,7 ± 0,5	-	-	903 ± 9	2075 ± 71	2318 ± 60	1018 ± 91	7166 ± 350	1092 ± 55	797 ± 59	1901 ± 138	788 ± 18	8,4 ± 0,3

Observa-se pouca diferença entre os resultados utilizando as metodologias propostas. Vale ressaltar que em cada capítulo foram realizados testes estatísticos mostrando que não há diferença significativa entre os resultados obtidos entre os métodos normalizados e os propostos.

Por fim, este trabalho apresentou possibilidades experimentais alternativas para determinação de analitos controlados em ensaios normalizados nas amostras de óleos lubrificantes, uma matriz de alta complexidade e importância na indústria petroquímica.

Referências Bibliográficas

- AKAMA, Y.; ITO, M.; TANAKA, S. Selective separation of cadmium from cobalt, copper, iron (III) and zinc by water-based two-phase system of tetrabutylammonium bromide. *Talanta*, v. 53, n. 3, p. 645-650, 2000.
- AMAIS, R. S.; AMARAL, C. D. B.; FIALHO, L. L.; SCHIAVO, D.; NÓBREGA, J. A. Determination of P, S and Si in biodiesel, diesel and lubricating oil using ICP-MS/MS. *Analytical Methods*, v. 6, n. 13, p. 4516-4520, 2014.
- AMMAR, S. H.; ABDUL-WAHID, W. A.-N.; RASHEED, M. K. Extraction of Zn(II) and Cu(II) Ions Using PEG (300) - KCl Salt Aqueous Two- Phase Systems. *Al-Khwarizmi Engineering Journal*, v. 7, n. 2, p. 68, 2011.
- AMORIM, F. A. C.; WELZ, B.; COSTA, A. C. S.; LEPRI, F. G.; VALE, M. G. R.; FERREIRA, S. L. C. Determination of vanadium in petroleum and petroleum products using atomic spectrometric techniques. *Talanta*, v. 72, n. 2, p. 349-359, 2007.
- AMORIM FILHO, V. R.; GOMES NETO, J.A. Different lubricating oil treatments for the determination of Cu, Cr, Fe, Ni, Sb, Pb, and Zn by HR-CS FAAS. *Analytical Letters*, v. 41, p. 1555-1570, 2008.
- AMORIM FILHO, V. R.; GOMES NETO, J. A. Evaluation of Lubricating Oil Preparation Procedures for the Determination of Al, Ba, Mo, Si and V by High-Resolution Continuum Source FAAS. *Analytical Sciences*, v. 25, n. 1, p. 95-100, 2009.
- ANDRADE, V. M.; RODRIGUES, G. D.; CARVALHO, R. M. M.; SILVA, L. H. M.; SILVA, M. C. H. Aqueous two-phase systems of copolymer L64 plus organic salt plus water: Enthalpic L64-salt interaction and Othmer-Tobias, NRTL and UNIFAC thermodynamic modeling. *Chemical Engineering Journal*, v. 171, n. 1, p. 9-15, 2011.
- ANP. Disponível em: <<http://www.anp.br>>. Acesso em: setembro de 2015.
- AOAC (Association of Official Analytical Chemists). *Guidelines for Standard Method Performance Requirements (Appendix F)*. 2016.
- ARAÚJO, G. C. L.; GONZALEZ, M. H.; FERREIRA, A. G.; NOGUEIRA, A. R.; NÓBREGA, J. A. Effect of acid concentration on closed-vessel microwave-assisted digestion of plant materials. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, v. 57, n. 12, p. 2121-2132, 2002.
- ASTM Method D4628-16. *Standard Test Method for Analysis of Barium, Calcium, Magnesium, and Zinc in Unused Lubricating Oils by Atomic Absorption Spectrometry*. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2016.
- ASTM Method D4927-15. *Standard Test Methods for Elemental Analysis of Lubricant and Additive Components - Barium, Calcium, Phosphorus, Sulfur, and Zinc by Wavelength-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy*. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2015.

- ASTM Method D4951-14. *Standard Test Method for Determination of Additive Elements in Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2014.
- ASTM Method D5185-13. *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)*. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2013.
- ASTM Method D5453-16. *Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Spark Ignition Engine Fuel, Diesel Engine Fuel, and Engine Oil by Ultraviolet Fluorescence*. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2016.
- ASTM Method D5708-16. *Standard Test Method for Determination of Nickel, Vanadium, and Iron in Crude Oils and Residual Fuels by Inductively Coupled Plasma (ICP) Atomic Emission Spectrometry*. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2016.
- ASTM Method D6074-15. *Standard Guide for Characterizing Hydrocarbon Lubricant Base Oils*. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2015.
- ASTM Method D6443-14. *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 (Mathematical Correction Procedure)*. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2014.
- ASTM Method D6481-14. *Standard Test Method for Determination of Phosphorus, Sulfur, Calcium, and Zinc in Lubrication Oils by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectroscopy*. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2014.
- ASTM Method D7751-16. *Standard Test Method for Determination of Additive Elements in Lubrication Oils by EDXRF Analysis*. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2016.
- ASTM Method D7876-13. *Standard Practice for Sample Decomposition Using Microwave Heating (With or Without Prior Ashing) for Atomic Spectroscopic Elemental Determination in Petroleum Products and Lubricants*. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2013.
- AUCÉLIO, R. Q.; SOUZA, R. M.; CAMPOS, R. C.; MIEKELEY, N.; SILVEIRA, C. L. P. The determination of trace metals in lubricating oils by atomic spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, v. 62, n. 9, p. 952-961, 2007.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. Editora Bookman, 4ª Edição, Porto Alegre, 2010.

- BILBREY, D.B.; LELAND, D. J.; LEYDEN, D. E.; WOBRAUSCHEK, P.; AINGINGER, H. Determination of Metals in Oil Using Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometry. *X-ray Spectrom.*, v. 16, p. 161-165, 1987.
- BIZZI, C. A.; FLORES, É. M. M.; PICOLOTO, R. S.; BARIN, J. S.; NÓBREGA, J. A. Solid sampling coupled to flame furnace atomic absorption spectrometry for Mn and Ni determination in petroleum coke. *Microchemical Journal*, v. 96, n. 1, p. 64-70, 2010.
- BORGES, G. A. *Desenvolvimento de um método de extração ambientalmente seguro para remoção de corantes têxteis empregando sistemas aquosos bifásicos*. Dissertação - Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais. 2014.
- BORGESE, L.; BILO, F.; DALIPI, R.; BONTEMPI, E.; DEPERO, L.E. Total reflection X-ray fluorescence as a tool for food screening. *Spectrochim. Acta Part B*, v. 113, p. 1-15, 2015.
- BRESSANI, F. A. *Desenvolvimento de procedimentos de digestão para óleos lubrificantes*. Dissertação - Departamento de Química, Universidade de São Carlos. 2005.
- BRESSANI, F. A.; SILVA, H. O.; NÓBREGA, J. A. Focused-microwave-assisted digestion of encapsulated lubricating oils: Gradual sample addition to pre-heated acid. *Quimica Nova*, v. 29, n. 6, p. 1210-1214, 2006.
- BROWN, R. J. Determination of trace-metals in petroleum and petroleum-products using an inductively coupled plasma optical-emission spectrometer. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, v. 38, n. 1-2, p. 283-289, 1983.
- BULGARIU, L.; BULGARIU, D. The extraction of Zn(II) in aqueous PEG (1550) - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ two-phase system using Cl⁻ ions as extracting agent. *Journal of the Serbian Chemical Society*, v. 72, n. 3, p. 289-297, 2007.
- BULGARIU, L.; BULGARIU, D. Extraction of metal ions in aqueous polyethylene glycol-inorganic salt two-phase systems in the presence of inorganic extractants: Correlation between extraction behaviour and stability constants of extracted species. *Journal of Chromatography A*, v. 1196, p. 117-124, 2008.
- BULGARIU, L.; BULGARIU, D. Selective extraction of Hg(II), Cd(II) and Zn(II) ions from aqueous media by a green chemistry procedure using aqueous two-phase systems. *Separation and Purification Technology*, v. 118, p. 209-216, 2013.
- CINOSI, A.; ANDRIOLLO, N.; PEPPONI, G.; MONTICELLI, D. A novel total reflection X-ray fluorescence procedure for the direct determination of trace elements in petrochemical products. *Anal. Bioanal. Chem.*, v. 399, p. 927-933, 2011.
- CONAMA 362/2005. *Diretrizes para licenciamento ambiental de atividades ligadas aos óleos lubrificantes usados e contaminados*. Publicada no DOU no 121, de 27 de junho de 2005, Seção 1, p. 128-130, 2005.
- COSTA, L. M.; FERREIRA S. L. C.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, J. A. Use of factorial design for optimization of microwave-assisted digestion of lubricating oil. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 16, p. 1269-1274, 2005.

COSTA, L. M. *Digestão de aluminas e óleos em fornos de micro-ondas com cavidade e com radiação focalizada*. Tese (Doutorado em Ciências) - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos. 2003.

DE LA CALLE, I.; CABALEIRO, N.; ROMERO, V.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. Sample pretreatment strategies for total reflection X-ray fluorescence analysis: A tutorial review. *Spectrochimica Acta Part B*, v. 90, p. 23–54, 2013.

EKANEM, E. J.; LORI, J. A.; THOMAS, S. A. The determination of wear metals in used lubricating oils by flame atomic absorption spectrometry using sulphanic acid as ashing agent. *Talanta*, v. 44, n. 11, p. 2103-2108, 1997.

ESCHWEGE, K. G.; SWARTS, J. C. Chemical and electrochemical oxidation and reduction of dithizone. *Polyhedron*, v. 29, n. 7, p. 1727-1733, 2010.

FERREIRA, H. B. P. *Determinação de íons zinco em óleos lubrificantes por voltametria de redissolução anódica*. Dissertação – Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais. 2008.

FERREIRA, H. B. P.; BARBEIRA, P. J. S. Voltammetric determination of zinc in lubricating oils. *Energy and Fuels*, v. 23, n. 6, p. 3048-3053, 2009.

FERREIRA, S. L. C. *Introdução às técnicas de planejamento de experimentos*. Editora Vento Leste, 1ª Edição, Salvador, 2015.

GONÇALVES, I. M.; MURILLO, M.; GONZALEZ, A. M. Determination of metals in used lubricating oils by AAS using emulsified samples. *Talanta*, v. 47, n. 4, p. 1033-1042, 1998.

GONZALEZ, M. H.; SOUZA, G. B.; OLIVEIRA, R. V.; FORATO, L. A.; NÓBREGA, J. A.; NOGUEIRA, A. R. A. Microwave-assisted digestion procedures for biological samples with diluted nitric acid: Identification of reaction products. *Talanta*, v. 79, n. 2, p. 396-401, 2009.

GRABER, T. A.; ANDREWS, B. A.; ASENJO, J. A. Model for the partition of metal in aqueous two-phase systems. *Journal of Chromatography B*, v. 743, n. 1, p. 57-64, 2000.

HARRIS, D. C. *Análise Química Quantitativa*. Livros Técnicos e Científicos. 7ª Edição, Rio de Janeiro. 2011.

HASSANAIN, E. M.; Yacout, D. M. M.; Metwally, M. A.; Hassouna, M. S. Life cycle assessment of waste strategies for used lubricating oil. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 2016.

HE, Y.-M.; ZHAO, F.-F.; ZHOU, Y.; AHMAD, F.; LING, Z.-X. Extraction induced by emulsion breaking as a tool for simultaneous multi-element determination in used lubricating oils by ICP-MS. *Analytical Methods*, v.7, p. 4493-4501, 2015.

INMETRO. *DOQ-CGCRE-008: Orientação sobre validação de métodos de ensaio químico*. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. Revisão 05, 2016.

- IQBAL, M.; TAO Y.; XIE S.; ZHU Y.; CHEN D.; WANG X.; HUANG L.; PENG D.; SATTAR A.; SHABBIR M. A. B.; HUSSAIN, H. I.; AHMED S.; YUAN Z. Aqueous two-phase system (ATPS): an overview and advances in its applications. *Biological Procedures Online*, v. 18, pp. 18, 2016.
- JANSEN, E. B. M.; KNIPSCHEER, J. H.; NAGTEGAAL, M. Rapid and accurate element determination in lubricating oils using inductively coupled plasma optical-emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 7, n. 2, p. 127-130, 1992.
- KLOCKENKAMPER, R.; VON BOHLEN, A. Total-reflection X-ray fluorescence moving towards nanoanalysis: a survey. *Spectrochim. Acta Part B*, v. 56, p. 2005-2018, 2001.
- KRUG, F. J.; ROCHA, F. R. P. *Métodos de preparo de amostras para análise elementar*. EditSBQ – Sociedade Brasileira de Química, São Paulo. 2016.
- LACERDA, V. G. *Separação de Cd e Ni presentes em bateria de Cd-Ni por um método ambientalmente seguro utilizando sistema aquoso bifásico*. Dissertação - Universidade Federal de Viçosa, 2009a.
- LACERDA, V. G.; MAGESTE, A. B.; SANTOS, I. J. B.; SILVA, L. H. M.; SILVA, M. C. H. Separation of Cd and Ni from Ni-Cd batteries by an environmentally safe methodology employing aqueous two-phase systems. *Journal of Power Sources*, v. 193, n. 2, p. 908-913, 2009b.
- LEITE, C. C.; ZMOZINSKI, A. V.; VALE, M. G. R.; SILVA, M. M.. Determination of Fe, Cr and Cu in used lubricating oils by ET AAS using a microemulsion process for sample preparation. *Analytical Methods*, v. 7, p. 3363-3371, 2015.
- LEMOS, L. R.; SANTOS, I. J. B.; RODRIGUES, G. D.; SILVA, L. H. M.; SILVA, M. C. H. Copper recovery from ore by liquid-liquid extraction using aqueous two-phase system. *Journal of Hazardous Materials*, v. 237, p. 209-214, 2012.
- LEMOS, L. R.; CAMPOS, R. A.; RODRIGUES, G. D.; SILVA, L. H. M.; SILVA, M. C. H. Green separation of copper and zinc using triblock copolymer aqueous two-phase systems. *Separation and Purification Technology*, v. 115, p. 107-113, 2013.
- LOPES, W. L.; SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P.; CARVALHO, M. F. B.; BEZERRA, M. A. Application of multivariate techniques in the optimization of a procedure for the determination of bioavailable concentrations of Se and As in estuarine sediments by ICP OES using a concomitant metals analyzer as a hydride generator. *Talanta*, v. 79, p. 1276–1282, 2009.
- MAJEWSKA, U.; ŁYŻWA, P.; ŁYŻWA, K.; BANAŚ, D.; KUBALA-KUKUŚ, A.; WUDARCZYK-MOĆKO, J.; STABRAWA, I.; BRAZIEWICZ, J.; PAJEK, M.; ANTCZAK, G.; BORKOWSKA, B.; GÓZDŹ, S. Determination of element levels in human serum: Total reflection X-ray fluorescence applications. *Spectrochimica Acta Part B*, v. 122, p. 56–61, 2016.

- MAPA. *Guia de validação e controle de qualidade analítica: fármacos em produtos para alimentação e medicamentos veterinários*. Brasília, Brasil: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. 2011.
- MEITES, L. *Handbook of analytical chemistry*. 1^a Edition. New York: McGraw Hill Book Company. 1963.
- MELO, L. S. M.; SOUZA, J. R. Estudo do efeito de matriz na determinação de metais em óleos básicos rerrefinados por fluorescência de raios x por energia dispersiva. *Quimica Nova*, v. 38, n° 5, p.614-621, 2015.
- MOURA, D. C. *Comparação entre metodologias de extração de HPAs em água utilizando planejamento fatorial com quantificação por CG/EM*. Dissertação - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 2009.
- NADKARNI, R. A. *Determination of inorganic species in petroleum and lubricants*. Philadelphia: American Society for Testing and Materials: Chapter 22 MNL-1 EB, p. 283-298, 2010.
- NAKASHIMA, K.; BAHADUR, P. Aggregation of water-soluble block copolymers in aqueous solutions: Recent trends. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 123, p. 75-96, 2006.
- NBR 14066. *Óleos lubrificantes - Determinação de bário, cálcio, magnésio e zinco por espectrometria de absorção atômica*. Rio de Janeiro: ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. 2003.
- NHAM, T. T.; BOMBELKA, R. M. *Determination of metals in lubricating oil by ICP-AES: ICP-AES - Instruments at work*. Austrália: Varian. 1991.
- OJEDA, N.; GREAVES, E.D.; ALVARADO, J.; SAJO-BOHUS, L. Determination of V, Fe, Ni and S in petroleum crude oil by total-reflection X-ray fluorescence. *Spectrochim. Acta B*, v. 48, p. 247-253, 1993.
- PASTI, F.; TORBOLI, A.; ZANETTI, C.; MARCHI, M. A new method for the determination of S, V, Fe, Ni, Pb and other elements in some distilled fractions of crude petroleum by TXRF. *J. de Physique IV Colloque*, v. 6, p. 627-633, 1996.
- PEREIRA FILHO, E. R. *Planejamento fatorial em química: maximizando a obtenção de resultados*. São Carlos: Editora da Universidade Federal de São Carlos. 2015.
- PEREIRA FILHO, E. R.; POPPI, R. J.; ARRUDA, M. A. Z. Emprego de planejamento fatorial para a otimização das temperaturas de pirólise e atomização de Al, Cd, Mo e Pb por ETAAS. *Quimica Nova*, v. 25, n. 2, p. 246-253, 2002.
- PETROBRAS. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/>>. Acesso em: setembro de 2015.
- POUZAR, M.; CERNOHORSKY, T.; KREJCOVA, A. Determination of metals in lubricating oils by X-ray fluorescence spectrometry. *Talanta*, v. 54, n. 5, p. 829-835, 2001.

- RESENDE, L.V.; NASCENTES, C.C. A simple method for the multi-elemental analysis of organic fertilizer by slurry sampling and total reflection X-ray fluorescence. *Talanta*, v. 147, p. 485-492, 2016.
- RESTA, V.; FILHO, A.; GOMES NETO, J. A. Different lubricating oil treatments for the determination of Cu, Cr, Fe, Ni, Sb, Pb, and Zn by HR-CS FAAS. *Analytical Letters*, v. 41, n. 9, p. 1555-1570, 2008.
- REUS, U. Determination of trace element in oils and greases with total reflection X-ray fluorescence: sample preparation methods. *Spectrochim. Acta B*, v. 46, p. 1403-1411, 1991.
- RIBEIRO, F. A. L.; FERREIRA, M. M. C.; MORANO, S. C.; SILVA, L. R.; SCHNEIDER, R. P. Planilha de validação: Uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. *Química Nova*, v. 31, n. 1, p. 164-171, 2008.
- ROCHA, F. R. P.; PEREIRA, E. R.; NOBREGA, J. A. Analytical Chemistry in Brazil: Healthy and Growing. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 20, n. 10, p. 1759-1781, 2009.
- ROCHA, C. R. *Desenvolvimento de método para análise de leite por espectrometria de fluorescência de raios X por reflexão total*. Dissertação - Universidade Federal de Minas Gerais. 2015.
- RODRIGUES, G. D. *Desenvolvimento e aplicação de novos sistemas aquosos bifásicos para determinação e separação de metais*. Tese - Universidade Federal de Viçosa. 2012.
- RODRIGUES, G. D.; LEMOS, L. R.; SILVA, L. H. M.; SILVA, M. C. H. Application of hydrophobic extractant in aqueous two- phase systems for selective extraction of cobalt, nickel and cadmium. *Journal of Chromatography. A*, v. 1279, p. 13, 2013.
- RODRIGUES, G. D.; LEMOS, L. R.; SILVA, L. H. M.; SILVA, M. C. H.; MINIM, L. A.; COIMBRA, J. S. R. A green and sensitive method to determine phenols in water and waste water samples using an aqueous two-phase system. *Talanta*, v. 80, n. 3, p. 1139-1144, 2010.
- RODRIGUES, G. D.; SILVA, M. C. H.; SILVA, L. H. M.; PAGGIOLI, F. J.; MINIM, L. A.; COIMBRA, J. S. R. Liquid-liquid extraction of metal ions without use of organic solvent. *Separation and Purification Technology*, v. 62, n. 3, p. 687-693, 2008.
- RODRIGUES, G. D.; SILVA, M. C. H.; SILVA, L. H. M.; TEIXEIRA, L. S.; ANDRADE, V. M. Liquid-Liquid Phase Equilibrium of Triblock Copolymer L64, Poly (ethylene oxide-b-propylene oxide-b-ethylene oxide), with Sulfate Salts from (278.15 to 298.15) K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 54, n. 6, p. 1894-1898, 2009.
- ROGERS, R. D.; BOND, A. H.; BAUER, C. B. The crown ether extraction of group 1 and 2 cations in polyethylene glycol-based aqueous biphasic systems at high alkalinity. *Pure & Appl. Chem.*, v. 65, n. 3, p. 567-572, 1993.

ROGERS, R. D.; BOND, A. H.; BAUER, C. B.; ZHANG, J.; GRIFFIN, S. T. Metal ion separations in polyethylene glycol-based aqueous biphasic systems: Correlation of partitioning behavior with available thermodynamic hydration data. *Journal of Chromatography B-Biomedical Applications*, v. 680, n. 1-2, p. 221-229, 1996.

RUY, R. B. *Extração de íons Cu (II), Cd (II), Fe (III) e Zn (II) utilizando sistema aquoso bifásico constituído pelo copolímero L35 e o sal Li₂SO₄*. Dissertação - Universidade Federal de Viçosa. 2007.

SABA, C. S.; EISENTRAUT, K. J. Determination of molybdenum wear metal in lubricating oils by atomic-absorption spectrophotometry with a particle-size independent method. *Analytical Chemistry*, v. 51, n. 12, p. 1927-1930, 1979.

SANCHEZ, R.; TODOLI, J. L.; LIENEMANN, C.-P.; MERMET, J.-M. Determination of trace elements in petroleum products by inductively coupled plasma techniques: A critical review. *Spectrochimica Acta Part B*, v. 88, p. 104-126, 2013.

SANTELLI, R. E.; BEZERRA, M. A.; SANTANA, O. D.; CASSELLA, R. J.; FERREIRA, S. L. C. Multivariate technique for optimization of digestion procedure by focussed microwave system for determination of Mn, Zn and Fe in food samples using FAAS. *Talanta*, v. 68, n. 4, p. 1083-1088, 2006.

SANTOS, L. H. *Separação de níquel a partir de soluções sulfúricas contendo cálcio e magnésio utilizando-se sistemas aquosos bifásicos*. Dissertação - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais. 2014.

SANTOS, L. H.; CARVALHO, P. L. G.; RODRIGUES, G. D.; MANSUR, M. B. Selective removal of calcium from sulfate solutions containing magnesium and nickel using aqueous two phase systems (atps). *Hydrometallurgy*, v. 156, p. 259-263, 2015.

SANZ-SEGUNDO, C.; HERNÁNDEZ-ARTIGA, M. P.; CISNEROS, J. L. H.-H.; BELLIDO-MILLA, D.; NARANJO-RODRIGUEZ, I. Determination of Wear Metals in Marine Lubricating Oils by Microwave Digestion and Atomic Absorption Spectrometry. *Micro and Trace Analysis*, Wien, v. 132, n. 1, p. 89-94, 1999.

SHELL. Disponível em: <http://www.shell.com.br>. Acesso em: setembro de 2015.

SHIBUKAWA, M.; NAKAYAMA, N.; HAYASHI, T.; SHIBUYA, D.; ENDO, YUKIHIRO, E.; KAWAMURA, S. Extraction behaviour of metal ions in aqueous polyethylene glycol-sodium sulphate two-phase systems in the presence of iodide and thiocyanate ions. *Analytica Chimica Acta*, v. 427, n. 2, p. 293-300, 2001.

SHIRMACHER, M.; FREIMANN, P.; SCHMIDT, D.; DAHLMANN, G. Trace metal determination by reflection X-ray fluorescence (TXRF) for the differentiation between pure fuel oil (bunker oil) and waste oil (sludge) in maritime shipping legal cases. *Spectrochimica Acta Part B*, v. 48, p. 199-205, 1993.

SILLÉN, L. G.; MARTELL, A. E. *Stability Constants of Metal-ion Complexes*. London: The Chemical Society Burlington House. 1970.

SILVA, L. H. M.; SILVA, M. C. H.; MESQUITA, A. F.; NASCIMENTO, K. S.; COIMBRA, J. S. R.; MINIM, L. A. Equilibrium phase behavior of triblock copolymer

plus salt plus water two-phase systems at different temperatures and pH. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 50, n. 4, p. 1457-1461, 2005.

SILVA, M. C. H.; SILVA, L. H. M.; PAGGIOLI, F. J.; COIMBRA, J. S. R.; MINIM, L. A. Sistema aquoso bifásico: uma alternativa eficiente para extração de íons. *Química Nova*, v. 29, n. 6, p. 1332-1339, 2006a.

SILVA, M. C. H.; SILVA, L. H. M.; AMIM JUNIOR, J.; GUIMARÃES, R. O.; MARTINS, J. P. Liquid- liquid equilibrium of aqueous mixture of triblock copolymers L35 and F68 with Na₂SO₄, Li₂SO₄, or MgSO₄. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 51, n. 6, p. 2260-2264, 2006b.

SOUZA, J. R. *Determinação elementar em óleo lubrificante, óleo combustível e biodiesel por ICP OES e DR-ICP-MS*. Tese – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica. 2011.

SOUZA, R. M.; DA SILVEIRA, C. L. P.; AUCÉLIO, R. Q. Determination of refractory elements in used lubricating oil by ICPOES employing emulsified sample introduction and calibration with inorganic standards. *Analytical Sciences*, v. 20, n. 2, p. 351, 2004.

SOUZA, S. N. P. *Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de Cd, Cu, Fe, Pb e Zn em amostras de patês por espectrometria de absorção atômica*. Tese - Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais. 2014.

SOUZA, S. N. P.; NASCENTES, C. C.; COSTA, L. M. Validation of a microwave-assisted digestion procedure of pate samples using diluted HNO₃ for Fe and Zn determination by FS FAAS. *Analytical Methods*, v. 5, n. 22, p. 6411-6415, 2013.

SOUZA, S. V. C.; JUNQUEIRA, R. G. A procedure to assess linearity by ordinary least squares method. *Analytica Chimica Acta*, v. 552, n. 1, p. 25-35, 2005.

SOUZA, S. V. C. *Procedimento para validação intralaboratorial de métodos de ensaio: delineamento e aplicabilidade em análises de alimentos*. Tese – Escola de Farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais. 2007.

TEIXEIRA, L. D. S. *Desenvolvimento e validação de métodos analíticos para determinação de micronutrientes e contaminantes em fertilizantes orgânicos*. Tese - Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais. 2014.

TEKIE, H. A. *Determination of trace metals in lubricating oils by ICP-OES*. Magister Technologiae: Chemistry - Department of Chemistry, Tshwane University Of Technology. 2013.

TEKIE, H. A., McCRINDLE, R. I.; MARAIS, P. J. J. G.; AMBUSHE, A. A. Evaluation of six sample preparation methods for determination of trace metals in lubricating oils using inductively coupled plasma- optical emission spectrometry. *South African Journal of Chemistry-Suid-Afrikaanse Tydskrif vir Chemie*, v. 68, p. 76-84, 2015.

THOMPSON, M.; ELLISON, S. L. R.; WOOD, R. *Harmonized Guidelines for Single-Laboratory Validation of Methods of Analysis*. Pure and Applied Chemistry, v. 74, p. 835-855, 2002.

TOWETT, E. K.; SHEPHERD, K. D.; TOWETT, G. C. E. K.; SHEPHERD, K. D.; CADISCH, G. Quantification of total element concentrations in soils using total X-ray fluorescence spectroscopy (TXRF). *Science of the Total Environment*, v. 463, p. 374–388, 2013.

TOROK, S. B.; LABAR, J.; IJUK, J.; VAN GRIEKEN, E. X-ray Spectrometry. *Analytical Chemistry*, v. 68, n. 12, p. 467-485, 1996.

VOGEL, A. I. *Química analítica qualitativa*. Ed. Mestre Jou, 5ª Edição, São Paulo. 1981.

VAHAOJA, P.; VALIMAKI, I.; HEINO, K.; PEKAMAKI, P.; KUOKKANEN, T. Determination of wear metals in lubrication oils: a comparison study of ICP-OES and FAAS. *Analytical Sciences*, v. 21, n. 11, p. 1365, 2005.

VILHUNEN, J.K.; VON BOHLEN, A.; SHMELING, M.; KLOCKENKAMPER, R.; KLOCKON, D. Total reflection X-ray fluorescence analyses of samples from oil refining and chemical industries. *Spectrochim. Acta B*, v. 52, p. 953-959, 1997.

YONEDA, Y.; HORIUCHI, T. Optical Flats for Use in X-Ray Spectrochemical Microanalysis. *Review of Scientific Instruments*, v. 42, p. 1069-1070, 1971.

ZHENG, L.; CAO, F.; XIU, J.; BAI, X.; MOTTO-ROS, V.; GILON, N.; ZENG, H.; YU, J. On the performance of laser-induced breakdown spectroscopy for direct determination of trace metals in lubricating oils. *Spectrochim. Acta B*, v. 99, p. 1-8, 2014.

ZMOZINSKI, A. V.; JESUS, A.; VALE, M. G. R.; SILVA, M. M. Determination of calcium, magnesium and zinc in lubricating oils by flame atomic absorption spectrometry using a three-component solution. *Talanta*, v. 83, n. 2, p. 637-643, 2010.

ZVAROVA, T. I.; SHKINEV, V. M.; VOROB'EVA, G. A.; SPIVAKOV, B. Ya.; ZOLOTOV, Yu. A. Liquid-liquid extraction in the absence of usual organic solvents: Application of two-phase aqueous systems based on a water-soluble polymer. *Mikrochimica Acta*, v. 3, p. 449-458, 1984.