

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE
CÁLCIO, MAGNÉSIO E ZINCO EM AMOSTRAS DE ÓLEO
LUBRIFICANTE POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO
ATÔMICA COM CHAMA

Dissertação de Mestrado

ARIANE VANESSA ZMOZINSKI

Porto Alegre, julho de 2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ARIANE VANESSA ZMOZINSKI

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE
CÁLCIO, MAGNÉSIO E ZINCO EM AMOSTRAS DE ÓLEO
LUBRIFICANTE POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO
ATÔMICA COM CHAMA**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof^a. Dr^a. Márcia Messias da Silva
Orientadora


Porto Alegre, julho de 2010

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre 09/2008 e 07/2010, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Márcia Messias da Silva. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:




Prof.^a. Dr.^a. Clarisse M. S. Piatnicki



Prof.^a. Dr.^a. Elina B. Caramão



Prof.^a. Dr.^a. Mariana A. Vieira



Prof.^a. Dr.^a. Márcia M. da Silva

Ariane Vanessa Zmozinski

“O coração do sábio adquire o conhecimento, e o ouvido dos sábios busca a ciência.”

Provérbios 18.15

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me sustentado com sua destra de justiça e amor incondicional.

A meus pais Ariovaldo Zmozinski e Liamara F. N. Zmozinski pelo carinho, amor e todas as palavras de incentivo e ensinamento.

Ao meu amor Rafael Silveira Peres, pela dedicação, incentivo, amor, amizade e paciência.

À Prof^a Dr^a Márcia Messias da Silva pela orientação, zelo, oportunidade, amizade e confiança neste desafio.

À Prof^a Dr^a Maria Goreti Rodrigues Vale por todo apoio e incentivo.

Ao amigo e colega de laboratório Alexandre de Jesus que esteve sempre presente desde o início deste trabalho.

Aos amigos e colegas do grupo de pesquisa, Aline, Álvaro, Emilene e Greici sempre dispostos a ajudar.

A amiga Janaina Aith Barbará por todo cuidado e dedicação com este trabalho.

A amiga Isabel Damin por todo carinho e amizade.

Ao CNPQ, pela bolsa concedida.

A todos que de alguma forma contribuíram com este trabalho.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA COM ESTE TRABALHO

Resumo Publicado em Anais de Congresso

Título: Determinação de Ca, Mg e Zn em óleo lubrificante por F AAS utilizando solução de três componentes.

Autoria: Ariane V. Zmozinski, Alexandre de Jesus, Janaína A. Barbará, Márcia M. da Silva, Maria G. R. Vale.

Sessão: Pôster.

Evento: 15º Encontro Nacional de Química Analítica e 3º Congresso Iberoamericano de Química Analítica, UFBA, outubro de 2009.

Local: Salvador, Bahia.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE ABREVIATURAS	xii
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xiv
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 Histórico	4
3.2 Classificação e composição dos óleos lubrificantes	5
3.2.1 Óleos minerais.....	5
3.2.2 Óleos graxos.....	6
3.2.3 Óleos compostos.....	6
3.2.4 Óleos sintéticos	6
3.3 Características dos óleos lubrificantes	7
3.3.1 Viscosidade.....	8
3.3.2 Sistema prático SAE	8
3.3.3 Classificação API.....	9
3.3.4 Ensaios dos Lubrificantes	9
3.4 Aditivos	10
3.4.1 Aditivos antioxidantes	11
3.4.2 Aditivos dispersantes.....	11
3.4.3 Aditivos melhoradores do índice de viscosidade	11
3.4.4 Agentes de extrema pressão	12
3.4.5 Aditivos detergentes	13
3.5 Controle de qualidade	13
3.6 Determinação de Metais em Óleos Lubrificantes	14
3.6.1 Origem dos metais em óleos lubrificantes usados	14
3.6.2 Origem dos metais em óleos lubrificantes novos	15
3.6.3 Técnicas analíticas	16
3.6.3.1 Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES).....	17
3.6.3.2 Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS)....	17
3.6.3.3 Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (F AAS).....	18
3.6.3.4 Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (GF AAS)	18
3.6.4 Métodos de Preparo de amostra	19
3.6.4.1 Diluição em solvente orgânico.....	20
3.6.4.2 Digestão.....	21
3.6.4.3 Emulsão e microemulsão	22
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	26
4.1 Instrumentação	26
4.2 Materiais, Reagentes e Soluções	28
4.3 Limpeza do material	28
4.4 Amostras	29
4.5 Procedimento	30
4.5.1 Preparo da solução de três componentes	30

4.5.2	<i>Preparo das amostras e padrões para determinação de cálcio, magnésio e zinco segundo a norma da ABNT NBR 14066</i>	30
4.5.3	<i>Digestão</i>	31
4.5.4	<i>Material de Referência Certificado</i>	32
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
5.1	Formação da solução de três componentes	33
5.2	Otimização dos parâmetros instrumentais	35
5.3	Estudos de estabilidade	39
5.3.1	<i>Estabilidade com o método de diluição em querosene de aviação</i>	39
5.3.2	<i>Estabilidade em solução de três componentes</i>	41
5.4	Parâmetros de mérito	43
5.4	Determinação de cálcio, magnésio e zinco em óleos lubrificantes	47
6.	CONCLUSÕES	51
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Estrutura das microemulsões. a) água em óleo (w/o), b) óleo em água (o/w) e c) bicontínua. 23
- Figura 2:** Exemplificação da técnica do dedo frio utilizada no método de digestão ácida para determinação de Ca, Mg e Zn em amostras de óleo lubrificante por F AAS..... 32
- Figura 3:** Diagrama de fases pseudo-ternário a 25 °C para água, propanol e mistura 1:15 em massa de óleo lubrificante/querosene. Região I: Solução transparente e estável. Região II: Emulsão..... 35
- Figura 4:** Estudo da vazão do gás acetileno para os analitos (Ca, Mg e Zn) de padrões lipossolúveis diluídos em solução de 2 g de potássio por litro de querosene de aviação. Vazão de óxido nitroso (Ca e Mg): 550 L h⁻¹. Vazão de ar (Zn): 498 L h⁻¹ 37
- Figura 5:** Estudo da vazão do gás acetileno para os analitos (Ca, Mg e Zn) de padrões inorgânicos em solução de três componentes. Vazão de óxido nitroso (Ca): 482 L h⁻¹. Vazão de ar (Mg): 605 L h⁻¹. Vazão de ar (Zn): 619 L h⁻¹ 38
- Figura 6:** Estudo da estabilidade dos analitos (Ca, Mg, Zn) de padrões lipossolúveis e de amostras de óleo lubrificante em solução de 2 g de potássio por litro de querosene de aviação. (- □ - amostra de óleo lubrificante, -●- padrão lipossolúvel) 40
- Figura 7:** Estudo da estabilidade dos analitos (Ca, Mg e Zn) de padrões inorgânicos e de amostras de óleo lubrificante em solução de três componentes. (-●- Padrão inorgânico, - □ - amostra de óleo lubrificante). 42

LISTA DE TABELAS

Tabela I: Características dos óleos parafínicos e naftênicos.....	5
Tabela II: Metais de desgaste encontrados em análises de óleos lubrificantes usados e áreas de possíveis falhas de componentes do motor e outros equipamentos mecânicos. ²⁹	15
Tabela III: Aplicação de diferentes técnicas associadas ao uso de emulsões ou microemulsões para determinação de metais em óleos lubrificantes.....	25
Tabela IV: Parâmetros instrumentais utilizados para a determinação de Ca, Mg e Zn por F AAS.....	26
Tabela V: Valores da razão combustível/oxidante e taxa de aspiração otimizados para a determinação de Ca, Mg e Zn por F AAS.....	27
Tabela VI: Amostras de óleo lubrificante analisadas com os seus respectivos usos e classificações.....	29
Tabela VII: Equação de regressão linear, coeficiente de correlação (R) das curvas de calibração e concentração característica para a determinação de Ca, Mg e Zn usando solução aquosa.....	44
Tabela VIII: Equação de regressão linear, coeficiente de correlação (R) das curvas de calibração e concentração característica para determinação de Ca, Mg e Zn em óleo lubrificante usando a norma ABNT NBR 14066 e a solução de três componentes.....	44
Tabela IX: Parâmetros de mérito para a determinação de Ca, Mg e Zn em óleo lubrificante usando o método da norma ABNT NBR 14066 e a solução de três componentes.....	46
Tabela X: Determinação de cálcio em diferentes amostras de óleo lubrificante por F AAS utilizando a norma ABNT NBR 14066 e solução de 3 componentes.....	48
Tabela XI: Determinação de magnésio em diferentes amostras de óleo lubrificante por F AAS utilizando a norma ABNT NBR 14066 e solução de 3 componentes.....	48
Tabela XII: Determinação de zinco em diferentes amostras de óleo lubrificante por F AAS utilizando a norma ABNT NBR 14066 e solução de 3 componentes.....	49
Tabela XIII: Determinação de cálcio em diferentes amostras de óleo lubrificante por F AAS utilizando a norma ABNT NBR 14066, solução de 3 componentes e digestão ácida.....	49

Tabela XIV: Determinação de magnésio em diferentes amostras de óleo lubrificante por F AAS utilizando a norma ABNT NBR 14066, solução de 3 componentes e digestão ácida. 50

Tabela XV: Determinação de zinco em diferentes amostras de óleo lubrificante por F AAS utilizando a norma ABNT NBR 14066, solução de 3 componentes e digestão ácida. 50

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT/NBR - Associação Brasileira de Normas Técnicas/Norma Brasileira

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

API - Instituto Americano do Petróleo (do inglês *American Petroleum Institute*)

API-TC - Nível de desempenho classificado pela API para motores de dois tempos (do inglês *two cycle*)

ASTM - Sociedade Americana para Teste e Materiais (do inglês *American Society for Testing and Materials*)

ATF - Fluidos para transmissão automática (do inglês *Automatic Transmission Fluids*)

C_o - Concentração Característica

CV - Coeficiente de variação

DLS – Espalhamento de Luz Dinâmico (do inglês *Dynamic Light Scattering*)

ETV ICP-MS - Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado e vaporização eletrotérmica (do inglês *electrothermal vaporization inductively coupled plasma-mass spectrometry*)

F AAS - Espectrometria de absorção atômica com chama (do inglês *flame atomic absorption spectrometry*)

GF AAS - Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (do inglês *graphite furnace atomic absorption spectrometry*)

HR-CS FAAS - Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e atomização em chama (do inglês *high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry*)

ICP OES - Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (do inglês *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*)

IMBK – Isobutil metil cetona (do inglês *isobutyl methyl ketone*)

LIBS - Espectroscopia de emissão em plasma induzido por LASER (do inglês *LASER-induced breakdown spectroscopy*)

LD - Limite de detecção (do inglês *Limit of Detection*)

LQ - Limite de quantificação do método (do inglês *Limit of Quantification*)

PMQL - Programa de Monitoramento de Qualidade de Lubrificantes

SAE - Sociedade de Engenheiros Automotivos (do inglês *Society of Automotive Engineers*)

SANS – Espalhamento de Nêutrons à Baixo Ângulo (do inglês *Small Angle Neutron Scattering*)

SAXS – Espalhamento de Raios X à Baixo Ângulo (do inglês *Small Angle X-ray Scattering*)

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um método para a determinação de Ca, Mg e Zn em óleos lubrificantes e quantificação por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (F AAS). As amostras foram diluídas com uma pequena quantidade de querosene de aviação (QAV), propanol e água formando uma solução de três componentes. Para a calibração, foram utilizados padrões inorgânicos aquosos. Para a avaliação da exatidão do método desenvolvido foi utilizado a norma ABNT NBR 14066, que consiste na diluição das amostras com QAV e quantificação por F AAS. Dois outros métodos para avaliar a exatidão foram empregados: digestão ácida e análise de material de referência certificado NIST (SRM 1084a). O método proposto apresentou as seguintes vantagens quando comparado com o método de referência: significativa redução do uso de QAV, maior estabilidade dos analitos no meio, utilização de padrões inorgânicos aquosos na calibração. Os valores dos limites de detecção para o Ca, Mg e Zn foram $1,3 \mu\text{g g}^{-1}$, $0,052 \mu\text{g g}^{-1}$ e $0,41 \mu\text{g g}^{-1}$ respectivamente. O método desenvolvido foi aplicado para amostras reais e os resultados foram concordantes com os obtidos pelos métodos de referência.

ABSTRACT

Lubricating oils are used to decrease wear and friction of movable parts. The presence of metals such as Ca, Mg and Zn show the addition of specific additives that improve the performance of these lubricants. In this work, a method for determination of Ca, Mg and Zn in lubricating oil by flame atomic absorption spectrometry (F AAS) was developed. The samples were diluted with a small quantity of aviation kerosene (AVK), n-propanol and water to form a three component solution before its introduction in the F AAS. Aqueous inorganic standards diluted in the same way have been used for calibration. To assess the accuracy of the new method, the comparison with the ABNT NBR 14066 standard method, which consist in diluting the sample with AVK and quantification by F AAS, was employed. Two other methods to evaluate the accuracy have also been used: the acid digestion method and the certified reference material NIST (SRM 1084a). The proposed method provides the following advantages when compared with the standard method: significant reduction of the use of AVK, higher stability of the analytes in the medium and application of aqueous organic standards for calibration. The limits of detection for Ca, Mg and Zn were $1.3 \mu\text{g g}^{-1}$, $0.052 \mu\text{g g}^{-1}$ and $0.41 \mu\text{g g}^{-1}$ respectively. The proposed method was applied to real samples and the results were consistent with those obtained by reference methods.

1. INTRODUÇÃO

A lubrificação consiste na formação de uma película que impede o contato direto entre duas superfícies que se movam relativamente entre si, reduzindo ao mínimo, o atrito entre as partes móveis.¹ Para que essa lubrificação ocorra são utilizados os óleos lubrificantes.

Os óleos lubrificantes são empregados, portanto, para lubrificar superfícies metálicas em contato com sistemas mecânicos. São responsáveis por reduzir o atrito e o desgaste entre partes móveis de motores e equipamentos mecânicos. Também possuem funções de refrigeração, vedação, evitam a formação de ferrugem, resíduos e sedimentos. Além do uso em motores automotivos, os óleos lubrificantes são largamente usados na indústria em sistemas hidráulicos, motores estacionários, turbinas entre outros.²

De um modo geral, considerando o tipo de base utilizada na produção, os óleos lubrificantes podem ser divididos nas seguintes categorias: óleos graxos (de origem animal ou vegetal), óleos minerais (derivados de petróleo), óleos sintéticos (produzidos em laboratório) e óleos compostos (óleos minerais com adição de 1 a 30% de óleos graxos).³

As principais características dos óleos lubrificantes são a viscosidade, o índice de viscosidade (IV) e a densidade. Quanto mais viscoso for um lubrificante, maior é a sua capacidade de manter-se entre duas peças móveis fazendo a lubrificação das mesmas. Como a viscosidade dos lubrificantes não é constante, é medido o índice de viscosidade (IV) para se verificar o quanto a viscosidade sofreu variação com o aumento da temperatura. Já a densidade indica a massa de um certo volume de óleo a uma certa temperatura, é importante para indicar se houve contaminação ou deterioração de um lubrificante.⁴

Devido à enorme diversidade de equipamentos que empregam óleos lubrificantes, algumas propriedades destes óleos devem ser realçadas de acordo com a exigência da máquina. Isso é feito através da adição de alguns aditivos a base de um ou mais dos seguintes elementos: Ag, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, Mg, Mo, Ni, Sb, Se, Sn, Ti e Zn. Estes aditivos exercem específicas funcionalidades, entre elas, as de antioxidantes, dispersantes, antidesgastantes, detergentes, melhoradores do índice de viscosidade, agentes de extrema pressão entre outros e são comumente compostos organometálicos cujos ligantes são dietilcarbamatos e sulfonatos. A concentração destes elementos, que pode atingir o nível de porcentagem (em massa), é determinada na caracterização do produto e pelo controle de qualidade.⁵

No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) é o órgão responsável pelo controle de qualidade dos óleos lubrificantes produzidos e usados no

país. O Programa de Monitoramento da Qualidade dos Lubrificantes (PMQL) foi criado em 2006, pela ANP, para monitorar sistematicamente a qualidade dos óleos lubrificantes comercializados em todo o Brasil. Um dos parâmetros de controle é verificar a concentração dos componentes ativos (Ca, Mg, Zn e Ba) que estão na forma de compostos orgânicos presentes nos aditivos. Mensalmente a ANP publica um boletim com os resultados obtidos no PMQL.⁶ Com o monitoramento da concentração destes metais em óleos lubrificantes novos, é possível saber se realmente os aditivos estão sendo, ou não, adicionados nos lubrificantes e, se a quantidade adicionada está de acordo com o registro na ANP. Além disso, o PMQL investiga outros parâmetros físico-químicos como a viscosidade cinemática a 100 °C (grau SAE) e a viscosidade absoluta pelo simulador de partida a frio, o CCS (grau SAE).

Tão importante quanto a quantificação de metais no produto a ser utilizado, é o monitoramento da variação da quantidade de alguns elementos chave no óleo lubrificante usado.^{5, 7, 8, 9} Se a concentração de um ou mais metais aumentar subitamente, é possível que algum componente esteja sofrendo desgaste excessivo. Por exemplo, um aumento súbito na concentração de Ni, Sn ou Cr indica corrosão nos rolamentos, válvulas e pistões, já o Na e B indicam vazamentos ou furos no sistema de resfriamento do motor. Assim, um diagnóstico baseado na análise elementar de óleos lubrificantes usados deve indicar a necessidade de uma manutenção preventiva, antes que ocorra um dano irreversível. Além de trazer benefícios econômicos, esse procedimento pode salvar vidas.

De acordo com uma revisão recente, publicada por Aucélio *et al.*⁵, a maioria dos trabalhos reportados sobre determinação de metais em óleos lubrificantes, são baseados em técnicas de espectrometria atômica. Entre as mais utilizadas tem-se: Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES), Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (F AAS), Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (GF AAS), Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS).

Em termos de pré-tratamento de amostras, há uma tendência para métodos que evitem manipulação intensiva da amostra.⁵ Na literatura são encontrados os métodos de diluição em solventes orgânicos, digestão ácida, emulsão e microemulsão. A norma ABNT NBR 14066¹⁰ é utilizada pelo PMQL para determinar as concentrações de Ca, Mg, Zn e Ba em óleos lubrificantes novos e quantificação por F AAS. O método consiste na diluição das amostras em querosene de aviação que é um solvente tóxico, irritante e de difícil aquisição. Para calibração, são usados padrões lipossolúveis que são instáveis e caros.

2. OBJETIVO

O presente trabalho tem como principal objetivo o desenvolvimento de um método analítico rápido, sensível e exato, que possa ser aplicado rotineiramente na determinação de metais em amostras de óleo lubrificante por espectrometria de absorção atômica com chama, e que fosse uma alternativa ao método padrão (Norma ABNT NBR 14066). O método investigado foi baseado na formação de uma solução de três componentes (óleo/água/álcool). Os elementos determinados foram Ca, Mg e Zn, elementos esses, utilizados pela Agência Nacional do Petróleo (ANP) para o Programa de Monitoramento de Qualidade de Lubrificantes (PMQL). Segundo a ANP, aditivos que possuem Ba em sua formulação não estão sendo utilizados em óleos lubrificantes para motores e por isso a determinação de Ba não foi realizada neste trabalho. A formação e composição, bem como a estabilidade da solução de três componentes também foram investigadas. Para avaliação da exatidão do método desenvolvido os resultados foram comparados com aqueles obtidos pela norma ABNT NBR 14066¹⁰. Para validação do método proposto foi também desenvolvido um método de digestão ácida e utilizado um material de referência certificado NIST (SRM 1084a). As vantagens almejadas para o procedimento proposto foram a redução na utilização de solventes tóxicos, substituição do uso de padrões lipossolúveis por padrões inorgânicos aquosos e maior estabilidade dos analitos no meio.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Histórico

Todo equipamento mecânico sofre desgaste devido ao tempo de uso e exposição a contaminantes, que podem danificar suas peças móveis¹¹. Um modo de aumentar a vida útil desses equipamentos é através da utilização de óleos lubrificantes adequados¹². Estima-se, atualmente, que um valor superior a 6% do produto interno bruto americano é desperdiçado devido a problemas de desgaste e atrito.¹³

Os primeiros registros do uso de óleos lubrificantes foram encontrados em túmulos do antigo Egito (1.700 a.C.). Hieróglifos ilustravam egípcios usando água, lama e resíduos de gordura animal e vegetal para lubrificar os deslizadores de trenó, empregados para carregar monumentos e pedras.¹ Matéria graxa foi encontrada no eixo de uma carruagem enterrada na câmara mortuária de Yuua e Thuiu, datando cerca de 1400 a.C.³

Durante e após a glória do Império Romano, quando engenheiros militares desenvolviam métodos de aperfeiçoamento em suas máquinas de guerras, se fez necessário o conhecimento sobre lubrificação.¹

Na Idade Moderna, muitas teorias no campo da lubrificação foram propostas, todavia o entendimento científico do funcionamento dos lubrificantes ocorreu apenas no final do século XIX com a revolução industrial, período de grande desenvolvimento e produção de máquinas.¹

O conceito tribologia foi enunciado em 1966 no Departamento de Educação e Ciência do Reino Unido.¹ Tribologia é o ramo da ciência e da tecnologia que estuda o atrito, o desgaste e a lubrificação¹⁴. O atrito é indesejável, porque é resultado de um consumo desproporcional de energia, ocasionando um desgaste das superfícies em contato¹⁵. Consequentemente, a lubrificação surge como forma de controle do atrito e redução no desgaste de peças¹⁵. Os óleos lubrificantes são largamente usados em motores com o objetivo de proteger as peças móveis, reduzindo o atrito e limpando interiormente o motor¹⁵. O consumo Brasileiro anual de óleos lubrificantes é de cerca de 1.000.000 m³, dos quais o uso automotivo, principalmente em motores a diesel, representa cerca de 70% do consumo nacional. Óleos lubrificantes também são usados na indústria em sistemas hidráulicos, motores estacionários, turbinas, etc.²

3.2 Classificação e composição dos óleos lubrificantes

De um modo geral, considerando o tipo de base utilizada na produção, os lubrificantes podem ser divididos nas seguintes categorias: óleos minerais, óleos graxos (orgânicos), óleos compostos e óleos sintéticos.³

3.2.1 Óleos minerais

Os óleos minerais são obtidos do petróleo e as suas propriedades estão relacionadas com a natureza do óleo cru que lhes deu origem e ao processo de refinação empregado.³ Hoje em dia, os óleos minerais são os mais usados, e a sua composição química é essencialmente hidrocarbonetos.¹ O petróleo é uma mistura de centenas de hidrocarbonetos líquidos com hidrocarbonetos sólidos e gasosos dissolvidos.³ O óleo cru de base parafínica, mais facilmente encontrado, apresenta hidrocarbonetos parafínicos (lineares ou ramificados) e praticamente não contém hidrocarbonetos naftênicos. Os de base naftênica, possuem menor teor de hidrocarbonetos parafínicos.³ Os óleos de hidrocarbonetos aromáticos são encontrados em menor proporção, lembrando que os óleos aromáticos não são adequados para fins de lubrificação.¹

A classificação dos óleos lubrificantes minerais se dá de acordo com a sua origem: naftênicos ou parafínicos. Não há como afirmar quais desses lubrificantes apresentam melhor desempenho, pois os mesmos são indicados para diferentes fins. Na Tabela I são apresentadas as principais divergências nas características normais dos óleos parafínicos e naftênicos.³

Tabela I: Características dos óleos parafínicos e naftênicos.

Características	Parafínicos	Naftênicos
Ponto de fluidez	Alto	Baixos
Índice de viscosidade	Alto	Baixo
Resistência à oxidação	Grande	Pequena
Resíduo de carbono	Grande	Pequeno
Emulsibilidade	Pequena	Grande

3.2.2 Óleos graxos

Os óleos graxos foram os primeiros lubrificantes usados pelo homem. Incluem-se nesta categoria os óleos constituídos de gordura animal e vegetal. Atualmente, os óleos graxos devido à baixa estabilidade térmica e a sua facilidade de oxidação e hidrólise, estão quase que totalmente substituídos pelos óleos minerais.^{1,3}

Os óleos naturais apresentam como vantagem, uma forte aderência a superfícies metálicas devido à presença de ácidos graxos livres. Estes ácidos são polares e ocasionam uma adsorção molecular na interface metal-óleo.³

Os óleos graxos muitas vezes tornam-se rançosos e formam gomosidades devido a sua quase inexistente resistência à oxidação.³

O óleo de mamona é um exemplo de óleo orgânico usado em algumas situações específicas em que os óleos minerais tornam-se menos eficientes. Tal é o caso de certos equipamentos, como mancais ou engrenagens sujeitas a esfriamento a água, determinando, portanto, a necessidade de lubrificação com óleo de mamona, cujo grupo hidroxílico no derivado ricinoléico, lhe confere alta capacidade de aderência às superfícies umedecidas. O mesmo também é recomendado como lubrificante de turbinas de aeronaves ou de veículos automotores que operam em regiões geladas devido ao seu baixo ponto de solidificação, em torno de 30°C negativos.¹⁶

3.2.3 Óleos compostos

São óleos minerais com adição de 1 a 30 % de óleos graxos. A principal finalidade da adição é aumentar a facilidade de emulsão na presença do vapor de água. Esses óleos são aplicados em cilindros a vapor. Como exemplo, tem-se o óleo de banha (“lard oil”) óleos para perfuratrizes e o ácido oléico.³

3.2.4 Óleos sintéticos

São obtidos por síntese química. Inicialmente foram criados para auxiliar nas rigorosas condições de trabalho dos equipamentos militares e industriais.³ Os óleos sintéticos são divididos em cinco grupos: ésteres de ácidos dibásicos, ésteres de organofosfatos, ésteres de silicatos, silicones e compostos de éteres de poliglicol.^{1,3}

Os ésteres de ácidos dibásicos são comparáveis a um bom lubrificante mineral em relação à resistência à corrosão e à estabilidade térmica. Não são corrosivos para metais, porém apresentam um acentuado efeito solvente sobre borrachas, vernizes e plásticos. São empregados como lubrificantes de motores a jato, óleos hidráulicos especiais e óleos para instrumentos delicados.³

Ésteres de organofosfatos têm um alto poder lubrificante e não são inflamáveis como os óleos minerais, porém a sua estabilidade é satisfatória até 150°C. Apresentam baixa volatilidade e em relação à viscosidade-temperatura são melhores quando comparados com os óleos minerais. São usados como fluidos hidráulicos, onde a resistência ao calor é importante, e como lubrificantes de baixa temperatura.³

Os ésteres de silicatos têm uma relação entre viscosidade e temperatura que os coloca entre os melhores óleos lubrificantes sintéticos, mas na presença de água podem decompor-se em sílica abrasiva. São empregados como fluidos hidráulicos de alta temperatura, fluidos de transferência de calor e como constituintes de graxas especiais de baixa volatilidade.³

Óleos de silicone são polímeros de metil-siloxano, polímeros de fenil-siloxano ou polímeros de metil-fenil-siloxano. São utilizados quando uma mínima variação da viscosidade com a temperatura é desejada. A estabilidade ao calor cresce quando há um aumento do teor de fenil, porém o índice de viscosidade diminui. Os óleos de silicone são resistentes a oxidação e apresentam baixa volatilidade.

Compostos de éteres de poliglicol superam os óleos minerais em estabilidade térmica, baixa volatilidade e poder lubrificante, entretanto perdem na resistência à oxidação. São empregados como fluidos hidráulicos especiais.^{1,3}

3.3 Características dos óleos lubrificantes

Para que a qualidade de um óleo lubrificante seja comprovada, deve-se aplicar e avaliar seu desempenho em serviço.³ Sua composição química, resultante do petróleo bruto, do refino e a aditivação são fatores importantíssimos na avaliação de certas características físicas e químicas que permitem um controle da uniformidade e nível de qualidade dos óleos lubrificantes.^{3,17}

3.3.1 Viscosidade

A viscosidade é uma das características mais importantes de um óleo lubrificante.¹⁷ A definição de viscosidade está baseada na teoria de Isaac Newton.^{3,17} A viscosidade de um fluido é a resistência interna oferecida pelas moléculas de uma camada, quando esta é deslocada em relação a outra (resultado de um atrito interno do próprio lubrificante).¹⁷

A temperatura é um dos fatores que apresenta grande influência na viscosidade, observando-se que os óleos naftênicos sofrem mais a sua ação, que os parafínicos.¹⁷

O índice de viscosidade é o método mais usual para expressar a relação entre temperatura e viscosidade. É um método empírico e baseia-se na adoção de dois óleos padrão como termos de comparação percentual. Um óleo padrão é obtido da refinação do petróleo da Pensilvânia (óleo parafínico) ao qual se deu o índice 100 (óleo menos sensível com o acréscimo da temperatura) e o outro proveniente do petróleo refinado do Golfo do México (óleo naftênico) o qual foi arbitrado índice igual a zero (óleo mais sensível com o acréscimo da temperatura).^{3,17}

Atualmente, nem todos os óleos lubrificantes se encontram nessa faixa que vai de 0 a 100, isso tudo graças ao avanço na tecnologia de refinação e ao uso de aditivos.^{3,17}

3.3.2 Sistema prático SAE

A SAE – “Society of Automotive Engineers” é uma entidade internacional que classifica os óleos lubrificantes quanto aos graus de viscosidade. O critério de classificação SAE é realizado associando-se um número puro à viscosidade determinada em laboratório, lembrando que quanto maior o número, maior será a viscosidade.¹⁸

Os óleos lubrificantes são classificados em óleos de "grau de inverno" e óleos de "grau de verão". O primeiro tem essa denominação devido aos óleos apresentarem uma rápida movimentação, tanto do mecanismo quanto do próprio óleo, mesmo em condições de frio rigoroso ou na partida a frio do motor, a viscosidade, portanto, é medida a baixas temperaturas.¹⁸ A letra W (winter) acompanha o número de classificação. É levada em consideração a resistência que o mesmo oferecerá na partida a frio do motor e a facilidade de bombeamento e circulação em baixas temperaturas.^{17,18}

Já os óleos de "grau de verão" são óleos que têm sua viscosidade medida em altas temperaturas, os testes dos óleos de grau de verão verificam a operabilidade do lubrificante em altas temperaturas, ou seja, a sua capacidade de oferecer proteção em regimes extremos.¹⁸

Os óleos do tipo multiviscosos ou multi-graus são óleos que operam no frio e no calor e seguem a classificação SAE, como por exemplo, 20W-50. O prefixo 20 refere-se ao grau de viscosidade a baixas temperaturas (desde negativas até 15°C) e o número 50 ao grau de viscosidade do motor já aquecido.¹⁸

3.3.3 Classificação API

O Instituto Americano de Petróleo (American Petroleum Institute - API) é um órgão internacional que estabelece os parâmetros de desempenho dos óleos lubrificantes através de testes complexos e específicos que seguem as metodologias padronizadas pela ASTM (American Society for Testing and Materials).^{15,18} Foi desenvolvida a classificação API que tem por objetivo classificar os óleos lubrificantes estabelecendo categorias de desempenho para os mesmos.¹⁸

Os óleos lubrificantes a serem avaliados são colocados nos motores em funcionamento com condições rigidamente controladas. A seqüência de testes determina os padrões de condições que os componentes internos do motor devem apresentar após rodar com o lubrificante em teste, sendo que estes padrões levam em conta o nível de proteção, desgaste dos componentes, limpeza, contaminação, etc.¹⁹ A verificação do desempenho do lubrificante é realizada comparando-se o estado final do equipamento com os padrões, assim os mesmos são classificados como lubrificantes que atendem, ou não atendem, à seqüência de testes.¹⁹

Os óleos de motor são classificados em dois grupos: Motores Gasolina, Álcool e GNV (Motores ciclo OTTO) identificados pela letra S de Spark (Faísca / Centelha) e motores Diesel, identificados pela letra C, Compression (Compressão). Dentro de cada grupo, há diferentes níveis de tecnologia, identificados pela adição de uma letra após o S ou o C. Esta segunda letra identifica o nível de evolução do lubrificante. Por exemplo, a sigla API-SA representa óleos para motores do tipo OTTO para serviços leves, já a sigla API-CB significa óleos para motores do tipo Diesel para serviços médios.^{18,19}

3.3.4 Ensaios dos Lubrificantes

O comportamento em serviço, à resistência a pressões externas e as propriedades físicas e químicas dos óleos lubrificantes são estabelecidas através de alguns ensaios que serão apresentados a seguir.^{3,17}

- a. **Ponto de congelamento:** temperatura mínima na qual o óleo ainda flui.
- b. **Ponto de fulgor:** é a menor temperatura na qual se formam vapores que inflamam-se na presença de uma chama por um instante.
- c. **Resíduo de carbono:** Os resíduos de carvão deixados pelos óleos lubrificantes em motores de combustão interna são inconvenientes. A norma ASTM D 189-52 é usada para calcular o índice da quantidade de resíduo que o óleo deixa nos motores de combustão interna e outras máquinas.
- d. **Cor:** Os óleos lubrificantes apresentam uma variabilidade de cores, desde transparentes (incolores) até pretos (opacos). Para a determinação das cores dos lubrificantes são utilizados alguns aparelhos como colorímetros Union, Lovibond, Tag-Robinson e Saybolt. É importante a determinação da cor para os lubrificantes comuns para que o fabricante consiga controlar a uniformidade do produto e qualidade do óleo.
- e. **Cinzas:** Indica a quantidade de matéria inorgânica presente nos óleos lubrificantes. Este ensaio é realizado com a queima completa de uma amostra de lubrificante e pode ser usado com vantagem para se saber da necessidade de renovar ou filtrar um óleo em uso.
- f. **Índice de Neutralização:** Através do número de neutralização pode ser avaliado o grau de acidez ou alcalinidade de um óleo lubrificante.
- g. **Corrosão:** Devido às altas temperaturas do motor, os óleos lubrificantes podem corroer as superfícies metálicas, porém com a ação dos aditivos essa atividade é inibida. O ensaio de corrosão é efetuado em uma lâmina de cobre, posta sob ação do óleo, durante certo período de tempo (3 horas) numa determinada temperatura (100°C). A lâmina por sua vez vai sofrer variações de coloração que serão comparadas com uma escala, devendo o óleo mineral puro se enquadrar no início da escala.

3.4 Aditivos

Devido à enorme diversidade de equipamentos que empregam óleos lubrificantes, algumas características especiais a estes óleos devem ser aperfeiçoadas ou adicionadas de acordo com a exigência da máquina. Isto pode ser feito através do uso de aditivos com específicas funcionalidades, entre elas, as de antioxidantes, dispersantes, melhoradores do índice de viscosidade, agentes de extrema pressão e detergentes.¹⁵

3.4.1 Aditivos antioxidantes

Uma característica imprescindível dos óleos lubrificantes que deve ser maximizada é a estabilidade à oxidação. A exposição dos hidrocarbonetos ao calor e ao oxigênio acelera o processo oxidativo. Os motores de combustão interna são mais susceptíveis a este problema.²⁰

Os aditivos antioxidantes evitam o espessamento do lubrificante aumentando a sua vida útil, comumente usados são os compostos de: sulfetos, dissulfetos, sulfóxidos, fenóis, aminas, fosfitos e ditiofosfatos de zinco.³

3.4.2 Aditivos dispersantes

Os aditivos dispersantes atuam de forma a evitar que os produtos de oxidação do óleo e outros compostos insolúveis se depositem nas superfícies metálicas. Além disso, os aditivos dispersantes eliminam a formação de material insolúvel nos óleos lubrificantes. Amidas e ésteres de elevado peso molecular, ácidos organofosforados e ácidos sulfônicos de petróleo são alguns exemplos desses aditivos.^{3,20}

3.4.3 Aditivos melhoradores do índice de viscosidade

A natureza do óleo básico, a concentração do aditivo, a constituição do polímero e o cisalhamento no motor são alguns fatores que interferem no efeito produzido por esse tipo de aditivo.

O óleo básico atua pelo poder solvente sobre o aditivo e a forma do polímero dissolvido apresenta-se de maneira contraída (viscosidade aumenta pouco) e descontraída (viscosidade aumenta muito).

A temperatura influi no poder de solvência do óleo, assim uma elevação de temperatura significa um aumento de viscosidade, quando da forma contraída. No caso da forma descontraída, a temperatura diminui a viscosidade do óleo diminuindo também o efeito espessante.

Quanto ao cisalhamento no motor, os óleos minerais puros suportam cisalhamentos severos sem que sua viscosidade seja variada, já o contrário ocorre com os óleos que recebem estes aditivos. Os compostos químicos normalmente usados como aditivos melhoradores do

índice de viscosidades são os poliisobutenos, polimetacrilatos, copolímeros de vinil-acetato e poliestirenos alcoilados.^{3,20}

3.4.4 Agentes de extrema pressão

Para que a lubrificação seja eficiente, a aspereza das superfícies em contato deve ser menor que a espessura da película lubrificante.²¹

Quando as rugosidades de duas superfícies metálicas são maiores que a espessura do filme lubrificante e entram em contato entre si, os filmes de óxidos protetores destes metais são removidos. Desta forma se o óleo contiver um aditivo de extrema pressão, ele reage com a superfície metálica isenta deste óxido formando uma película protetora.^{22, 23}

O aditivo de extrema pressão evita o contato metal-metal de superfícies em movimento relativo quando submetidas a pressões extremas. Desta forma ele atua reduzindo o atrito. Por exemplo, um óleo mineral convencional submetido a pressões e temperaturas extremas não tem capacidade de manter um filme lubrificante entre as peças em movimento. Desta forma o uso de aditivos de extrema pressão resolve este problema, sendo que as suas principais características são suportar altas pressões e temperaturas de funcionamento.^{21, 23}

Os aditivos de extrema pressão podem ser classificados em seis principais grupos:³

- a. Compostos orgânicos contendo oxigênio: Atuam por adsorção, inclui ácidos carboxílicos, ésteres e cetonas.
- b. Compostos orgânicos contendo enxofre: Produtos de reação de enxofre livre e frações de petróleo são incluídos neste grupo.
- c. Compostos orgânicos contendo cloro: Os integrantes desse grupo são obtidos pela cloração de compostos orgânicos ou frações de petróleo.
- d. Compostos orgânicos contendo fósforo: Estes compostos atuam pelo efeito químico de polimento.
- e. Compostos orgânicos contendo chumbo: Naftenato de chumbo é o composto usado em conjunção com um aditivo de enxofre ativo ou cloro ativo.
- f. Compostos orgânicos contendo misturas de compostos de cloro e enxofre: Combinações de compostos incluídas nas categorias b e c citadas anteriormente.

3.4.5 Aditivos detergentes

Os aditivos detergentes detêm em sua fórmula compostos que contém cálcio, magnésio ou bário. A função desses aditivos é reduzir o depósito nas superfícies internas de motores à combustão, inibindo a formação de lamas e lacas, mantendo assim, as superfícies metálicas limpas e fazendo com que o lubrificante dure mais tempo em serviço, protegendo o motor do desgaste e de possíveis avarias.²⁴

3.5 Controle de qualidade

No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis (ANP) é o órgão responsável pelo controle de qualidade dos óleos lubrificantes. Isso ocorre através da resolução Nº10, de 7.3.2007 – DOU 9.3.2008²⁵ que regulamenta os óleos lubrificantes de marcas nacionais e importados. O Programa de Monitoramento da Qualidade dos Lubrificantes (PMQL) foi criado em 2006, pela ANP, para monitorar sistematicamente a qualidade dos óleos lubrificantes comercializados em todo o Brasil. As amostras são coletadas mensalmente em diferentes pontos de venda espalhados por todo território nacional e os itens avaliados são: registro, rótulo e qualidade. Um desses parâmetros de controle é verificar se a concentração de aditivos no óleo lubrificante está de acordo com a informação declarada pelo fabricante na ocasião de registro do produto na ANP. A verificação desta aditivção é feita através da análise dos componentes ativos (Ca, Mg e Zn) que estão na forma de compostos orgânicos presentes nos aditivos. O montante de aditivo requerido no óleo lubrificante está diretamente relacionado ao seu nível de desempenho. Além disso, o PMQL investiga outros parâmetros físico-químicos como a viscosidade cinemática a 100 °C (grau SAE) e a viscosidade absoluta pelo simulador de partida a frio, o CCS (grau SAE). Também é realizado infravermelho para comparação com os espectros das amostras de óleo lubrificante enviadas pelo fabricante durante o registro na ANP. O infravermelho ajuda na identificação de possíveis adulterações. Mensalmente, a ANP publica um boletim com os resultados obtidos no PMQL.⁶

3.6 Determinação de Metais em Óleos Lubrificantes

3.6.1 Origem dos metais em óleos lubrificantes usados

A análise de metais em óleos lubrificantes usados é amplamente revisada e divulgada na literatura devido às muitas informações que estas análises proporcionam sobre o sistema lubrificado. O conhecimento do perfil de desgaste das partes lubrificadas e a prevenção de falhas são as principais vantagens destes estudos.²⁶

Quando uma peça lubrificada sofre desgaste devido ao tempo de uso e exposição a contaminantes, partículas metálicas são gradualmente acumuladas nos óleos lubrificantes. Dependendo do processo de desgaste (abrasivo, corrosivo ou outro), diversos tipos de partículas metálicas serão encontrados. No caso de desgaste químico, pode originar não apenas partículas metálicas, mas também, espécies organometálicas solúveis.²⁷

Se a concentração de um ou mais metais aumentar subitamente, é possível que algum componente esteja sofrendo desgaste excessivo. De acordo com os elementos encontrados pode-se determinar, na maioria dos casos, qual sua origem e se realmente indicam prejuízo ao sistema mecânico. Por exemplo, um aumento súbito na concentração de Ni, Sn ou Cr indica corrosão nos rolamentos, válvulas e pistões, já o Na e B indicam vazamentos ou furos no sistema de resfriamento do motor. A determinação de elementos metálicos tais como Fe, Cr, Na e outros metais podem indicar desgastes de peças ou contaminantes que estão presentes nos óleos lubrificantes.^{26, 28} A Tabela II mostra os típicos metais de desgaste encontrados em óleos lubrificantes usados e o tipo de falha que os mesmos podem ocasionar em motores e em outros equipamentos mecânicos.²⁹

Tabela II: Metais de desgaste encontrados em análises de óleos lubrificantes usados e áreas de possíveis falhas de componentes do motor e outros equipamentos mecânicos.²⁹

Elementos	Indicação de desgaste
Ag	Peças que prendem o pistão a biela
Al	Polcas, buchas e blocos
B	Furos no sistema de resfriamento
Cd	Rolamentos
Cr	Anéis, furos no sistema de resfriamento
Cu	Guias de válvulas, anéis de pistão, rolamentos, “camisas” de cilindro
Fe	Rolamentos, blocos, guias de válvulas, corrosão, bomba de óleo
Mg	Caixas de câmbio de motores de aeronaves
Mo	Peças de turbinas, anéis de pistões
Na	Furos no sistema de resfriamento
Ni	Rolamentos e válvulas
Pb	Rolamentos, anéis de segmento
Sb	Virabrequim
Si	Contaminação pelo ar
Sn	Rolamentos
Ti	Peças construídas com ligas de Ti em aeronaves
W	Rolamentos
Zn	Peças galvanizadas

3.6.2 Origem dos metais em óleos lubrificantes novos

Para os óleos lubrificantes terem suas propriedades realçadas, e assim, atender aos requisitos para aplicações especiais, são adicionados a esses óleos alguns aditivos.

Os aditivos são formulados a base de compostos de um ou mais dos seguintes elementos: cálcio, magnésio, fósforo, bário, zinco, antimônio, níquel, mercúrio, molibdênio, boro, cádmio, selênio, estanho e cromo. Estes aditivos exercem funções específicas tais como: antioxidantes, dispersantes, detergentes, agentes de extrema-pressão, antiespumantes, melhoradores do índice de viscosidade e outras. Geralmente são metais ligados a compostos orgânicos tais como os ditiofosfatos, sulfonatos e fenolatos.¹⁵ Os metais apresentam-se na forma de quelatos como dietilfosfatos de zinco, cádmio, ferro e chumbo, também na forma de acetilacetatos de titânio, manganês, ferro, cobalto e níquel ou na forma de dialquildiaril ou

alquil aril ditiofosfato (DDP) de alguns metais como zinco, cálcio, bário, níquel, chumbo, cádmio e prata.²⁰ Desta forma, a concentração destes metais é determinada com objetivo de controlar a qualidade destes óleos lubrificantes.

3.6.3 Técnicas analíticas

A análise espectrométrica dos óleos lubrificantes iniciou-se nos anos 40 com o objetivo de detectar falhas ocasionadas por desgaste nos motores a diesel das locomotivas. A tecnologia foi adotada pelos militares americanos na década de 60 com o objetivo de detectar desgastes nos motores à jato dos aviões da Força Aérea Americana (U.S Air Force). O desenvolvimento desta técnica de análise reduziu muito o custo das manutenções, pois evitava paradas de aeronaves que não apresentavam sinal de desgaste.³⁰

De acordo com uma revisão recente, publicada em 2007 por Aucélio e colaboradores,⁵ a maioria dos trabalhos reportados para determinação de metais em óleos lubrificantes, são baseados em técnicas de espectrometria atômica. Isto, evidentemente, deve-se ao fato dessas técnicas espectrométricas requererem um pré-tratamento mínimo das amostras de óleo lubrificante, como a diluição em solventes orgânicos, evitando procedimentos de queima para obtenção de cinzas ou digestão, os quais são morosos e podem ser afetados por perdas de analitos ou contaminação.

Normalmente empregam-se as seguintes técnicas: Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES), Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (F AAS), Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (GF AAS) e Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS). As vantagens e desvantagens dessas técnicas serão discutidas nos subitens posteriores.

Na literatura encontram-se alguns trabalhos utilizando outras técnicas para a determinação de metais em óleos lubrificantes. Entre elas, tem-se: Voltametria de Redissolução Anódica^{31, 32}, Cronopotenciometria³³, Espectroscopia em Plasma Induzido por LASER (LIBS)^{34, 35}, Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado e Vaporização Eletrotérmica (ETV ICP-MS)³⁶, Espectroscopia de Fluorescência de Raio-X com Energia Dispersiva³⁷ e Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua (HR CS AAS).^{38, 39}

Referindo-se a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua, a substituição das fontes de emissão de linhas por uma fonte de emissão contínua apresenta algumas vantagens, entre elas, destaca-se o uso de uma única fonte de

radiação para todos os elementos, análise multielementar sequencial rápida e automatizada, faixa de calibração com variação de até cinco ordens de grandeza, melhoria na relação sinal ruído e outras. Apesar de todas essas vantagens, ainda há poucos trabalhos reportando seu uso em amostras de óleo lubrificante,^{38,39} provavelmente por se tratar de uma técnica recente.⁴⁰

3.6.3.1 Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES)

A técnica de ICP é baseada na medida da intensidade da radiação nas regiões ultravioleta e visível do espectro eletromagnético emitida por íons ou átomos termicamente excitados em um plasma de argônio. O plasma de argônio é formado por um gerador de radio-freqüências que opera em altas freqüências (faixa de 27 a 41 MHz). O plasma atinge temperaturas na ordem de 6000 a 10000 K.⁴¹

A fonte de plasma é composta por três tubos concêntricos de quartzo. O tubo mais externo é um isolante térmico e tem a função de centralizar o plasma. O tubo intermediário é por onde o gás auxiliar entra e é responsável pela estabilização do plasma. O tubo interno é o canal de introdução da amostra, geralmente na forma de aerossol ou vapor atômico.^{42,43}

Aucélio e colaboradores⁵ noticiaram que ICP OES é a técnica mais utilizada na determinação de metais em óleos lubrificantes, provavelmente devido à determinação multielementar e baixo limite de detecção. Apesar destas vantagens, é também conhecida a dificuldade que o ICP apresenta na presença de óleos e solventes orgânicos^{44, 45, 46,47} tornando difícil a análise direta de amostras de óleo diluído. Além disso, esta técnica apresenta um custo relativamente alto para a análise de rotina.

3.6.3.2 Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS)

A espectrometria de massas com plasma indutivo acoplado (ICP-MS) é uma técnica analítica robusta e apropriada para determinações multielementares.⁴⁸ É capaz de avaliar grande parte dos elementos da tabela periódica em uma única varredura no modo qualitativo. A precisão e a exatidão são comparáveis as técnicas monoelementares quando o modo de operação do ICP-MS é quantitativo.⁴⁹ Foi desenvolvida para combinar a faixa linear de trabalho do ICP OES com os baixos limites de detecção da GF AAS.

Os elementos em solução são ionizados através de um plasma de argônio e atingem grau de ionização superiores a 90% com exceção de alguns semi-metais e alguns halogênios.

A geração do plasma segue os mesmos princípios do ICP OES. Os elementos ionizados são direcionados para o espectrômetro de massa para serem separados em função da razão massa/carga.⁴⁹

3.6.3.3 Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (F AAS)

A Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (F AAS) é uma técnica monoelementar onde a amostra é aspirada por um nebulizador e introduzida na chama que funciona como atomizador dos analitos. A chama é constituída de um gás combustível (acetileno) e de um gás oxidante (ar ou óxido nitroso).⁵⁰

Nesta técnica, assim como todas as técnicas onde a amostra é introduzida por nebulização, como ICP OES e ICP MS, podem ocorrer efeitos de matriz, conseqüentemente ocasionando erros nos resultados analíticos. As interferências de transporte podem ocorrer devido a variações na viscosidade ou tensão superficial da solução, o que influencia na eficiência de seu transporte para a chama e, portanto na quantidade de analito na chama. Alterações na temperatura da chama, na taxa de aspiração da solução, na composição da amostra, entre outras podem levar a resultados analíticos errôneos.⁵¹

Mesmo apresentando baixa sensibilidade em relação a outras técnicas espectroanalíticas e característica mono-elementar, a espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS) se mantém como uma importante técnica para a determinação de metais em óleos lubrificantes. Isto se deve, ao seu baixo custo e robustez em relação à tolerância das chamas utilizadas à maioria dos solventes orgânicos.⁵ Além disso, a F AAS é considerada uma técnica simples e de alta velocidade analítica. Permite a determinação da maioria dos elementos traço em óleos lubrificantes na faixa de mg kg^{-1} e limites de detecção na faixa de $\mu\text{g kg}^{-1}$.

3.6.3.4 Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (GF AAS)

Na Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite, uma alíquota da solução da amostra é introduzida por um pipetador automático, dentro de um tubo de grafite, o qual é aquecido em etapas através de um programa de temperaturas, até produzir vapor atômico do analito. Os atomizadores eletrotérmicos possuem a vantagem de ter uma alta sensibilidade e utilizar pequenos volumes de amostra (geralmente entre 10-50 μL).

Comparada com a F AAS, a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) é mais sensível face à configuração do tubo de grafite.⁵¹ Algumas vantagens da GF AAS em relação a F AAS são a possibilidade da inserção de amostras sólidas sem a necessidade de preparação, o uso de menores quantidades de amostra e a menor susceptibilidade a interferências físicas, porém a sua velocidade analítica é muito menor e, está é uma desvantagem importante quando é necessário determinar um grande número de elementos de forma rotineira.⁵⁰

O número de aplicações da GF AAS na determinação de metais em óleos lubrificantes é menor quando comparado com as técnicas de F AAS e ICP OES. Os autores apontam como as possíveis causas: a característica monoelementar e o baixo consumo de amostra que no caso da GF AAS poderiam levar a problemas de não representatividade. No entanto, para elementos que estão em baixas concentrações, a GF AAS pode ser uma boa alternativa, uma vez que a introdução da amostra não é consideravelmente afetada pelas diferentes características físicas da mesma, e o programa de aquecimento permite a eliminação quase que completa da matriz.⁵

Como foi dito anteriormente, para verificar os tipos de aditivos contidos nos óleos lubrificantes é preciso determinar as concentrações de metais que compõem estes aditivos.⁶ Desta forma, algumas normas da American Standard of Testing Materials (ASTM) propõem métodos para a determinação de alguns metais em óleos lubrificantes novos^{52, 53, 54, 55, 56}. As normas utilizam técnicas como a Espectrometria de Emissão Óptica em Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES)⁵⁴, Espectroscopia de Fluorescência de Raio X^{53, 55, 56} e Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (F AAS).⁵²

3.6.4 Métodos de Preparo de amostra

Encontram-se na literatura diversos tipos de procedimentos para pré-tratamento de amostras em óleo lubrificante, entre estes temos: o método de diluição da amostra em solvente orgânico; o método de digestão; e métodos que envolvem emulsão e microemulsão.⁵

A escolha desses procedimentos de preparação é crítica para o sucesso de uma metodologia, assim, vários fatores, tais como a técnica analítica empregada, natureza da amostra, exatidão e precisão requerida, viabilidade de equipamentos, materiais e reagentes, além do custo e tempo de análise devem ser considerados.^{47, 57}

A seguir serão discutidos os principais métodos de preparo de amostras em óleo lubrificante:

3.6.4.1 Diluição em solvente orgânico

A análise direta da amostra diluída em solvente orgânico tem sido bastante utilizada devido a sua praticidade e rapidez. No entanto, os padrões orgânicos, além de relativamente caros e difíceis de preparar, podem levar a resultados errôneos. Isto pode ocorrer devido à alteração na concentração, ocasionada pela evaporação do solvente e/ou deposição do metal nas paredes dos frascos de armazenagem.^{45, 58, 59} Aucélio e colaboradores⁵ ainda apontaram problemas relativos à repetitividade e falsos resultados devido à presença de espécies inorgânicas insolúveis em óleo lubrificante usado. Outro problema na utilização de diluição da amostra em solvente orgânico está relacionado com a técnica de ICP OES e ICP MS, pois a presença de vapores orgânicos no plasma pode ocasionar a sua instabilidade e até a sua extinção.⁶⁰ A sensibilidade da técnica também pode ser afetada através do aumento da emissão de fundo do plasma, ocasionadas por moléculas de carbono. A utilização de oxigênio como gás auxiliar é um procedimento geralmente adotado para a redução desta emissão de fundo e também para a redução de depósitos de carbono no equipamento.⁶¹ O uso de um sistema de baixo fluxo para introdução das amostras⁶² e sistemas de dessolvatação⁶³ também são alternativas para a redução dos efeitos de matriz causados por solventes orgânicos.⁶⁴ A contaminação do equipamento com resíduos de carbono, a toxicidade de muitos solventes, a variação da viscosidade entre as amostras são outros fatores negativos deste método de preparo.^{47, 65} Os solventes orgânicos mais utilizados para a determinação de metais em óleos lubrificantes são xileno, querosene, 2-propanol e IMBK.

Barbooti *et al.*²⁸ utilizaram a diluição da amostra em 2-propanol para a determinação de Cr, Fe, Mg e Pb em óleos lubrificantes usados utilizando a técnica F AAS. A diluição direta da amostra de óleo lubrificante em 2-propanol apresentou valores de concentração abaixo do esperado para o Fe devido a problemas de reatividade desse metal em um ambiente rico em carbonetos. Estes problemas ocorrem devido à formação de carbetos refratários de Fe reduzindo o número de átomos livres na chama.²⁸

Vähöja *et al.*⁶⁶ fizeram um estudo comparativo na determinação de metais (Fe, Cr, Ni, Cu e Zn) em óleos lubrificantes usados utilizando as técnicas de F AAS (com chama de ar/acetileno) e ICP OES. O preparo das amostras de óleo lubrificante foi realizado através da

diluição em querosene e conseqüentemente fez-se uso de padrões organometálicos para a calibração dos equipamentos. Os valores das médias das concentrações dos metais com o uso da F AAS foram concordantes a um nível de 95% de confiança com os valores obtidos utilizando a técnica de ICP OES. Outro ponto destacado pelos autores é referente aos limites de detecção. Esses limites não necessitam apresentar valores muito baixos, pois na maioria dos casos de determinação de metais em óleos lubrificantes as concentrações dos metais geralmente estão na ordem de dezenas ou até mesmo centenas de mg/kg.⁶⁶

Kuokkanen *et al.*⁶⁷ utilizaram querosene na diluição das amostras de óleo lubrificante usado para determinar Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e V em ICP OES. King *et al.*⁶⁸ fizeram estudos similares aos de Vähöja *et al.*⁶⁶ entretanto, utilizaram xileno como solvente. Brown⁶⁹ também utilizou xileno como solvente na diluição das amostras de óleos lubrificantes novos e usados para a determinação de 21 elementos em ICP OES.

Fassel *et al.*⁷⁰ utilizaram como solvente IMBK para diluir as amostras de óleo lubrificante usado e determinação de 15 elementos por ICP OES. Os autores utilizaram padrões organometálicos para a calibração e materiais de referência certificado como método comparativo. Limites de detecção entre 0,0004 e 0,04 $\mu\text{g g}^{-1}$ foram encontrados.

Miller *et al.*⁷¹ utilizaram tetracloreto de carbono como solvente para análise de óleos lubrificantes usados de motores à jato em F AAS. Os metais a serem determinados foram prata, cobre, ferro e molibdênio.

3.6.4.2 Digestão

A digestão ácida é um método que garante completa decomposição da matéria orgânica. A amostra é digerida em ácidos inorgânicos, na maioria das vezes sob aquecimento em blocos digestores ou microondas^{72,73}. Há possibilidade de calibração utilizando padrões inorgânicos aquosos e este método de preparo de amostras é compatível com as técnicas instrumentais utilizadas para a determinação de metais em óleos lubrificantes.⁵ Como desvantagens, a digestão ácida é um processo demorado, utiliza ácidos inorgânicos fortes e é susceptível a contaminação por partículas do ar principalmente quando o sistema de aquecimento é aberto, podendo também ocorrer perda de analitos por volatilização.⁷⁴

Sanz-Segundo *et al.*⁷⁵ desenvolveram um método de digestão assistido por microondas. Foram determinados Fe, Cu, Cr e Pb em amostras de óleo lubrificante usado e quantificação por F AAS com chama ar/acetileno. Neste trabalho foi utilizado ácido nítrico e peróxido de

hidrogênio. Como métodos comparativos, fez-se uso de outros dois métodos: a dissolução ácida da amostra pirolizada e o método de diluição da amostra em IMBK.⁷⁵

Bellido-Milla *et al.*⁷⁶ também propuseram um método de digestão assistido por microondas para a determinação de Fe, Cu, Pb e Cr em amostras de óleo lubrificante usado e quantificação por F AAS. Um dos métodos de comparação utilizados neste trabalho foi a digestão ácida em sistema aberto, fez-se uso de uma mistura de ácido nítrico e clorídrico. A digestão assistida por microondas é uma alternativa para a redução no tempo de preparo de amostras.^{75,76} São encontrados na literatura outros trabalhos utilizando digestão ácida.^{73, 77} Ekanem *et al.*⁷⁷ utilizaram ácido sulfonílico como agente dessecante para a determinação de Ca, Mg, Zn, Fe, Cr e Ni por F AAS.

3.6.4.3 Emulsão e microemulsão

Alternativamente, o uso de emulsões/microemulsões água em óleo (w/o) ou óleo em água (o/w) tem se mostrado como uma forte tendência em substituição aos métodos de diluição.^{78, 79} Emulsão é um sistema heterogêneo que consiste de um líquido imiscível disperso em outro líquido em forma de pequenas gotas, com o diâmetro geralmente maior que 0,1µm.⁸⁰ No uso de emulsão, o principal problema é a sua instabilidade, o que ocasiona a separação das fases em um curto período de tempo.^{81, 82}

As microemulsões são definidas como sistemas termodinamicamente estáveis, transparentes, compostos por dois líquidos imiscíveis e estabilizados por tensoativos que estão localizados na interface óleo/água.⁸³ São gotículas nanométricas, geralmente com diâmetros na ordem de 100 Å. As mesmas são constituídas de água, solvente hidrofóbico (denominado óleo) um surfactante e na maioria dos casos um co-surfactante.⁸⁴ Geralmente as microemulsões são classificadas em três tipos e isso ocorre de acordo com a polaridade da fase dispersa: microemulsões de óleo em água (o/w), de água em óleo (w/o) e bicontínuas. As estruturas são mostradas na Figura 1.

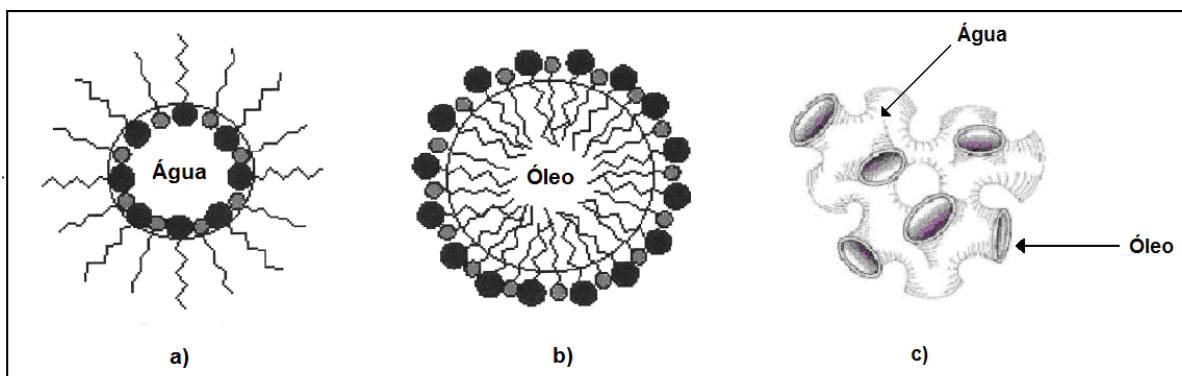


Figura 1: Estrutura das microemulsões. a) água em óleo (w/o), b) óleo em água (o/w) e c) bicontínua.^{85, 86}

No estudo da caracterização da estrutura de uma microemulsão são utilizadas técnicas como espectroscopia de espalhamento de luz dinâmico (DLS), relaxação dielétrica, espalhamento de raio-X a baixo ângulo (SAXS) e espalhamento de nêutrons a baixo ângulo (SANS).⁸⁷ Através destas técnicas é possível se obter informações importantes como o tamanho das partículas dispersas e se o sistema estudado é caracterizado como microemulsão.⁸⁴ Outras técnicas clássicas como medidas de viscosidade, condutividade, tensão superficial fornecem muitas informações importantes sobre estes sistemas.⁸⁷

Entre as vantagens de se utilizar microemulsões no preparo de amostras de óleo lubrificante está na estabilidade termodinâmica da microemulsão⁸¹ e a possibilidade de utilização de padrões inorgânicos para calibração e de acidificação. A acidificação da emulsão/microemulsão converte as espécies do analito para uma forma química uniforme⁸⁸, além de evitar perdas por adsorção.

Saba *et al.*⁸⁹ desenvolveram um método para determinar molibdênio em óleos lubrificantes usados utilizando emulsão do tipo água em óleo (w/o). Adiciona-se uma mistura de HF/HNO₃ a amostra para dissolver possíveis partículas e posterior diluição com IMBK para formar a emulsão.

Gonçalves *et al.*⁷⁸ desenvolveram uma emulsão do tipo o/w. Nesse método a amostra é dissolvida em uma mistura de ácidos (HNO₃/HCl) e posterior emulsificação em água utilizando o etoxinonilfenol como surfactante. Os metais determinados foram Al, Cr, Cu, Pb, Mg, Ni e Si em óleos lubrificantes usados e quantificação por F AAS.⁷⁸

Blasco *et al.*⁹⁰ também desenvolveram uma emulsão do tipo o/w. Nesse método a amostra é dissolvida em uma mistura de ácidos (HF/HNO₃) e posterior emulsificação em

água utilizando o Nemol como surfactante. Neste trabalho foi determinada a concentração de molibdênio em óleos lubrificantes usados e quantificação por F AAS com chama ar/acetileno.

Utilizando a mesma composição de Aucélio *et al.*,⁷⁹ Souza *et al.*⁸⁸ desenvolveram uma emulsão do tipo o/w como método de preparo de amostra em óleos lubrificantes usados que permaneceu estável por 40 minutos. Os metais determinados foram Ni, Mo, Cr, V e Ti por ICP OES utilizando oxigênio como gás auxiliar. Entre as vantagens apresentadas pelos autores estão: o uso de padrões inorgânicos aquosos para calibração e limites de detecção na ordem de ng g^{-1} .⁸⁸ Outros trabalhos também reportam a utilização de emulsão como preparo de amostra para a determinação de metais em óleos lubrificantes.^{91, 92, 93, 94, 95, 96, 97}

Aucélio *et al.*⁷⁹ desenvolveram uma microemulsão do tipo óleo em água (o/w) para determinação de Sb e Sn em óleos lubrificantes usados por GF AAS. Neste trabalho foi utilizado rutênio como modificador químico. A microemulsão foi preparada utilizando HNO_3 concentrado para dissolver possíveis partículas metálicas que se encontram em óleos lubrificantes usados e banho de ultrassom por 5 minutos. Após foi adicionado xileno para reduzir a viscosidade do óleo lubrificante e facilitar a interação entre o óleo e o surfactante não iônico (Triton X-100). Um volume otimizado de Triton X-100 foi adicionado e então a mistura foi agitada lentamente para homogeneizar os componentes. Água Milli-Q foi adicionada com agitação contínua até atingir o volume requerido. Finalmente o frasco é agitado vigorosamente durante dois minutos e então colocado em banho de ultrassom por mais 5 minutos. O autor relata que a microemulsão ficou estável por um tempo superior a 30 minutos em soluções contendo mais do que 2% em volume de surfactante.

Na Tabela III são apresentados exemplos de trabalhos nos quais foi utilizada a emulsificação/microemulsificação das amostras para determinação de metais em óleos lubrificantes.

Tabela III: Aplicação de diferentes técnicas associadas ao uso de emulsões ou microemulsões para determinação de metais em óleos lubrificantes.

Técnica	Preparo de Amostra	Analito	Referência
F AAS	Emulsão o/w	Al, Mg, Ni, Cr, Cu, Pb, Si, Fe	78
		Mo	90
		Cu, Cr, Pb e Fe	92
		Fe	94
		Al, Cr, Cu, Fe, Na, Ni, Pb, Si e V	95
	Emulsão w/o	Ag, Cu, Fe e Mo	71
		Mo	89
GF AAS	Microemulsão o/w	Sb e Sn	79
	Emulsão o/w	Cr	91
		Ag	96
		Al	97
	Emulsão o/w	Cr, Mo, Ti, V e Ni	88
Emulsão w/o	Al, Cr, Cu, Fe, Mg, Mo, Ni, Pb, Si, Zn e Sn	93	
HR-CS FAAS	Emulsão o/w	Cu, Cr, Fe, Ni, Pb, Sn e Zn	38
		Al, Ba, Mo, Si e V	39

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Instrumentação

Para a determinação de cálcio, magnésio e zinco utilizou-se um espectrômetro de absorção atômica com chama (F AAS) modelo AAS 6 Vario (Analytik Jena AG, Jena, Alemanha). Para medida dos sinais de absorvância, foram usadas lâmpadas de cátodo oco de cálcio, magnésio e zinco (Photron, Austrália). Foram utilizadas as linhas de ressonância primárias dos três analitos estudados. Gás acetileno (White Martins, Brasil) foi usado como combustível e os gases oxidantes foram: ar comprimido, obtido através de um compressor de ar modelo FIAC CDS 8/50 (Araraquara, São Paulo, Brasil) e óxido nitroso (White Martins, Brasil), cujas vazões estão descritas a seguir. Para a determinação de cálcio foi utilizado uma vazão de gás óxido nitroso de 550 L h^{-1} para o método da diluição com querosene e 482 L h^{-1} para o método desenvolvido. Em relação à determinação do magnésio foi utilizado uma vazão de óxido nitroso de 550 L h^{-1} para o método da diluição com querosene e uma vazão de ar comprimido de 605 L h^{-1} para o método proposto. Para a determinação de zinco foi utilizado uma vazão de ar comprimido de 498 L h^{-1} para o método da diluição com querosene e 619 L h^{-1} para o método desenvolvido. Todas as medidas foram realizadas em altura de pico e em triplicata. O tempo de integração utilizado foi de 5 segundos.

A vazão de acetileno e a altura do queimador foram ajustados para se obter a melhor relação sinal/ruído. A taxa de aspiração também foi otimizada.

Os parâmetros instrumentais para a determinação de cada elemento estão apresentados na Tabela IV.

Tabela IV: Parâmetros instrumentais utilizados para a determinação de Ca, Mg e Zn por F AAS

Analito	Comprimento de onda (nm)	Corrente da lâmpada (mA)	Fenda espectral (nm)
Cálcio	422,7	4,0	1,2
Magnésio	285,2	2,0	1,2
Zinco	213,9	4,0	0,5

A taxa de aspiração e os valores da razão combustível/oxidante otimizados para a determinação de cálcio, magnésio e zinco estão apresentados na Tabela V.

Tabela V: Valores da razão combustível/oxidante e taxa de aspiração otimizados para a determinação de Ca, Mg e Zn por F AAS.

Analito	Combustível/oxidante		Razão Combustível/oxidante		Taxa de Aspiração (mL min ⁻¹)	
	Diluição em querosene	Solução 3 componentes	Diluição em querosene	Solução 3 componentes	Diluição em querosene	Solução 3 componentes
Cálcio	C ₂ H ₂ /N ₂ O	C ₂ H ₂ /N ₂ O	0,391	0,415	2,4	1,5
Magnésio	C ₂ H ₂ /N ₂ O	C ₂ H ₂ /Ar	0,445	0,064	3,0	1,5
Zinco	C ₂ H ₂ /Ar	C ₂ H ₂ /Ar	0,100	0,097	2,7	1,5

Realizou-se a limpeza da câmara de nebulização e do sistema de drenagem sempre que ocorreu troca do meio empregado (diluição em querosene de aviação ou solução de três componentes). O objetivo dessa limpeza é melhorar o funcionamento da câmara de nebulização e evitar grandes variações nas leituras.

Para as pesagens das amostras e reagentes foi utilizada uma balança Europe (Gibertini, Itália), com precisão de 0,0001 g.

Um bloco digestor (sistema aberto) modelo 324 A 242, Quimis, Brasil, operando a uma frequência de 60 Hz com uma potência de 2000 W, foi usado para digestão das amostras de óleo lubrificante.

Medidas de espalhamento de luz dinâmico (DLS) foram realizadas com um espectrogoniômetro Brookhaven equipado com laser de He-Ne (comprimento de onda de 632,8 nm) da Spectra-Physics, modelo 170.

4.2 Materiais, Reagentes e Soluções

Todas as soluções e amostras foram preparadas com reagente de grau analítico e com água purificada por um sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA), resistividade específica 18,2 MΩcm a 25°C acoplado a um destilador de água de vidro (Fisatom, São Paulo, Brasil).

Ácido nítrico (Merck, Darmstadt, Alemanha), *n*-propanol (Merck, Darmstadt, Alemanha) e óleo base mineral (High Purity Standards, Charleston, EUA) foram empregados no preparo da solução de três componentes. O ácido nítrico foi purificado por destilação sub-boiling em um destilador de quartzo (Kürner Analysentechnik, Rosenheim, Alemanha). O óleo mineral foi utilizado na solução de três componentes e na técnica de diluição com solvente para simular a fase oléica nos padrões de calibração. Foram preparadas soluções estoque aquosas de 1000 mg L⁻¹ de cálcio (Ca(OH)₂·2H₂O, Merck, Darmstadt, Alemanha), magnésio (MgCl₂, Merck, Darmstadt, Alemanha) e zinco (ZnCl₂, Merck, Darmstadt, Alemanha) e acidificadas com ácido nítrico (0,014 mol L⁻¹). Os padrões lipossolúveis utilizados na determinação de cálcio, magnésio e zinco através da norma ABNT NBR 14066¹⁰ foram os sais dissolvidos em óleo mineral de ciclohexanobutirato de cálcio (1,000 mg g⁻¹ ± 0,008), 2-etil hexanobutirato de magnésio (0,997 mg g⁻¹ ± 0,003), 2-etil-hexanoato de zinco (1,000 mg g⁻¹ ± 0,006 mg g⁻¹) e ciclohexanobutirato de potássio (1,001 mg g⁻¹ ± 0,003) da Specsol (Quimlab, São Paulo, Brasil). Querosene de aviação livre de metais (REFAP, Canoas, Brasil) foi usado como solvente dos padrões lipossolúveis e das amostras de óleo lubrificante.

No método da digestão ácida foram utilizados ácido sulfúrico, ácido nítrico e peróxido de hidrogênio todos da Merck, Darmstadt, Germany.

Para avaliação da exatidão do método foi utilizado o material de referência certificado SRM 1084a (Wear-Metals in lubricating oil, 100 µg g⁻¹), do National Institute of Standards & Technology (NIST, Gaithersburg, MD, USA).

4.3 Limpeza do material

Os frascos, destinados para o armazenamento das soluções, foram previamente descontaminados e secos para posterior uso. Uma solução de HNO₃ 3 mol L⁻¹ foi introduzida nestes recipientes, ficando em contato por pelo menos 24 horas para a descontaminação. Após retirar a solução ácida, os frascos foram lavados no mínimo três vezes com água destilada e

desionizada. O restante da vidraria utilizada no preparo das soluções foi inserida em um banho de HNO_3 3 mol L^{-1} , seguindo o mesmo procedimento de lavagem dito anteriormente.

4.4 Amostras

As diversas amostras de óleo lubrificante analisadas neste trabalho são mostradas na Tabela VI. As mesmas foram obtidas no mercado de Porto Alegre (Rio Grande do Sul, Brasil). Os óleos lubrificantes para motor são os do tipo multiviscoso, que seguem a classificação da Sociedade de Engenheiros Automotivos (SAE), de acordo com o grau de viscosidade. Neste caso, a letra “W”, classificação 20W-50, denota que o óleo pode ser empregado no inverno. O prefixo 20 refere-se ao grau de viscosidade de partida (motor frio) e o número 50 ao grau de viscosidade do motor já aquecido.¹⁸ Em atenção aos óleos lubrificantes de transmissão, as classificações ATF são seguidas por especificações dos fabricantes das caixas de transmissão. O API-TC é uma certificação para óleos lubrificantes de motores dois tempos, fornecida pelo Instituto Americano de Petróleo (API). Essa certificação é dada após o produto ser submetido a rigorosos testes que determinam o nível de desempenho de detergentes, dispersores e antioxidantes.⁹⁸

Tabela VI: Amostras de óleo lubrificante analisadas com os seus respectivos usos e classificações.

<i>Amostra</i>	<i>Tipo de Lubrificante</i>	<i>Classificação</i>
OL1	Óleo de Transmissão Automática	ATF
OL2	Óleo de Motor	SAE 20W-50
OL3	Óleo de Motor	SAE 20W-50
OL4	Óleo de Transmissão	ATF-Tipo A
OL5	Óleo de Motor	SAE 20W-50
OL6	Óleo de Motor 2 tempos	API-TC

4.5 Procedimento

4.5.1 Preparo da solução de três componentes

Para o preparo da solução de três componentes, a amostra de óleo lubrificante foi inicialmente misturada com querosene de aviação, a fase aquosa (padrão aquoso do analito em/ou $1,4 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3) e sendo posteriormente adicionado o *n*-propanol. A mistura foi agitada manualmente por alguns segundos. Esse procedimento foi realizado à temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, mantido pelo sistema de refrigeração do laboratório. Foram misturadas diversas proporções de óleo lubrificante, querosene de aviação, propanol e ácido nítrico diluído até a formação de uma solução transparente e estável. Através das diferentes proporções dos reagentes misturados, foi construído um diagrama de fases pseudo-ternário que será apresentado posteriormente. A composição que foi adotada no preparo da solução de três componentes para posterior análise foi de 0,1 g de amostra, 2,5 g de querosene de aviação, 0,1 g ácido nítrico diluído ($1,4 \text{ mol L}^{-1}$) e o volume completado a 10 mL com *n*-propanol. A solução de três componentes foi preparada em balões volumétricos de 10 mL.

As soluções de calibração de três componentes foram preparadas da mesma maneira que as amostras. Foram utilizados 0,1 g de óleo mineral para simular a matriz de óleo lubrificante. Os padrões foram preparados a partir de soluções aquosas de cálcio ($\text{Ca(OH)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), magnésio (MgCl_2) e zinco (ZnCl_2) de 1000 mg L^{-1} , dos quais foram pipetadas alíquotas para a fase aquosa, para resultar na faixa de concentração de 0,0 a $6,0 \text{ mg L}^{-1}$ para o cálcio, de 0,0 a $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ para o magnésio e 0,0 a $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ para o zinco. As soluções de três componentes de calibração foram preparadas em balões volumétricos de 10 mL.

4.5.2 Preparo das amostras e padrões para determinação de cálcio, magnésio e zinco segundo a norma da ABNT NBR 14066

Para avaliação da exatidão do método desenvolvido foi utilizado neste trabalho à norma ABNT NBR 14066¹⁰, a qual descreve um método para determinar a concentração de bário, cálcio, magnésio, zinco e b em amostras de óleo lubrificante. O método consiste na diluição da amostra com uma solução de 2 g de potássio em querosene de aviação e quantificação por F AAS. O querosene de aviação foi o solvente orgânico utilizado para a

diluição das amostras e dos padrões lipossolúveis para a calibração. Os padrões foram preparados a partir de uma solução estoque de 100 mg kg^{-1} , pipetando-se os volumes adequados para se obter uma faixa de concentração de $0,0$ a $6,0 \text{ mg L}^{-1}$ para o cálcio, de $0,0$ a $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ para o magnésio e $0,0$ a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ para o zinco em balões volumétricos de 10 mL e, óleo mineral foi adicionado para ajuste da viscosidade. As amostras foram preparadas pesando-se $0,05 \text{ g}$ para cálcio, $0,2 \text{ g}$ para magnésio e $0,2 \text{ g}$ para zinco, em balões volumétricos de 10 mL , e então diluídos com uma solução de potássio, na concentração de $2,0 \text{ g}$ de potássio por litro de querosene de aviação. Os padrões e amostras foram analisados imediatamente após diluição.

4.5.3 Digestão

O método de digestão ácida desenvolvido, foi baseado no trabalho de Amorim *et al.*³⁹ Primeiramente, $0,25 \text{ g}$ das amostras 2, 3 e 4 foram pesadas diretamente em tubos de ensaio de vidro de 50 mL e adicionados 5 mL de ácido sulfúrico concentrado. Com a finalidade de evitar evaporação excessiva dos ácidos durante o aquecimento e contaminação das amostras, os tubos de vidro foram tapados com pequenos frascos contendo água destilada à temperatura ambiente (dedo frio), conforme demonstrado na Figura 2. Estes tubos foram levados ao bloco digestor e gradualmente aquecidos até $160 \text{ }^\circ\text{C}$. Esta temperatura foi mantida por 90 minutos e após este período os tubos foram deixados resfriar à temperatura ambiente. Com os tubos já frios, foram adicionados $3,5 \text{ mL}$ de ácido nítrico concentrado gota a gota para evitar a formação de espuma. A seguir, os tubos de vidro foram gradualmente aquecidos no bloco digestor até uma temperatura de $170 \text{ }^\circ\text{C}$, onde permaneceram por mais 60 minutos. Após este período, novamente os tubos foram deixados resfriar a temperatura ambiente. Finalmente, $2,5 \text{ mL}$ de peróxido de hidrogênio (30% em volume) foram adicionados nos tubos já frios, os quais foram deixados em repouso por 40 minutos para completar a digestão. Os produtos da digestão foram transferidos para balões volumétricos e o volume completado a 25 mL com água ultra-pura. O tempo total de digestão foi de aproximadamente 6 horas.

Os padrões foram preparados a partir de soluções aquosas de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), magnésio (MgCl_2) e zinco (ZnCl_2) de 1000 mg L^{-1} , dos quais foram pipetadas alíquotas em balões volumétricos de modo a obter uma faixa de concentração de $0,0$ a $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ para o cálcio, de $0,0$ a $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ para o magnésio e $0,0$ a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ para o zinco. As soluções de calibração foram preparadas em balões volumétricos de 100 mL .

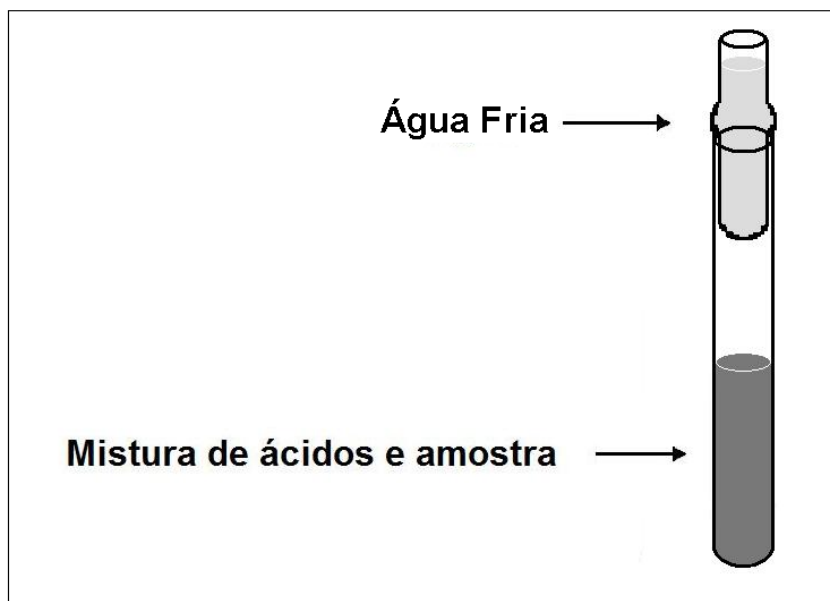


Figura 2: Exemplificação da técnica do dedo frio utilizada no método de digestão ácida para determinação de Ca, Mg e Zn em amostras de óleo lubrificante por F AAS.

4.5.4 Material de Referência Certificado

Para validação do método desenvolvido foi utilizado o material de referência certificado NIST (SRM 1084a, Wear- Metals in Lubricating Oil). O analito determinado foi o magnésio. A massa pesada da amostra de referência foi de 0,05g, para que a concentração final do analito fique dentro da faixa de trabalho do método. A solução de calibração de três componentes foi preparada da mesma maneira que a descrita anteriormente no item 4.5.1.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão exibidos os resultados obtidos com relação ao estudo da formação da solução de três componentes, o ensaio de sua estabilidade e a aplicabilidade como método na determinação de cálcio, magnésio e zinco em amostras de óleo lubrificante. Com relação aos parâmetros instrumentais, foram realizados estudos relacionados à composição da chama utilizada na determinação dos três analitos empregando o uso da solução de três componentes e o método de diluição em querosene de aviação.

Também serão apresentados os resultados obtidos através do método comparativo que é descrito pela norma ABNT NBR 14066¹⁰ empregado para avaliar a exatidão do novo método. Serão discutidas as vantagens no uso da solução de três componentes para as determinações dos analitos estudados.

A validação do método proposto também foi realizada através dos seguintes experimentos: desenvolvimento de um método de digestão ácida e utilização de um material de referência certificado para o magnésio. Os resultados comparativos serão apresentados nos itens posteriores.

5.1 Formação da solução de três componentes

Neste trabalho foram realizados vários testes, até a formação de um sistema homogêneo e transparente como uma microemulsão, com amostras de óleo lubrificante, para ser utilizado como meio analítico para determinação de metais. Buscou-se também a formação imediata do sistema, para que o método fosse prático e rápido. Foram investigados diferentes tipos de solventes como: iso-pentanol, xileno, n-butanol, n-propanol, querosene de aviação, assim como os surfactantes: Triton X-100 e dodecilsulfato de sódio em diferentes proporções. A mistura da amostra, água, álcool e surfactante resultaram em emulsões que se desestabilizavam rapidamente (separação de fases). Para a formação do sistema homogêneo foi necessário o uso de pequena quantidade de querosene de aviação para reduzir a viscosidade dos óleos lubrificantes. O *n*-propanol foi o álcool eleito devido a sua solubilidade em água ser de 100%.⁹⁹ Desta forma, a composição do sistema formado foi: óleo, querosene de aviação, propanol e água.

Foi realizado o teste espectroscópico de espalhamento de luz dinâmico (DLS) que evidenciou um sistema contínuo, conseqüentemente a solução em estudo, de acordo com este

teste, não se caracteriza como microemulsão. Por isso optou-se por denominá-la “solução de três componentes” como proposto por Silva *et al.*⁴⁵

No início da investigação procurou-se a formação da solução com grande percentual do componente água, porém, não foi possível estabilizar a fase hidrofóbica (favorecimento da formação de uma emulsão). A alternativa foi um aumento no percentual do *n*-propanol e uma diminuição no percentual de água. A importância do componente água é devido à utilização de padrões aquosos na solução de três componentes para a calibração e a presença de ácido para aumentar a estabilidade dos analitos na solução. Além da região da solução de três componentes, obteve-se a formação de emulsões.

O diagrama de fases pseudo-ternário, apresentado na Figura 3, foi construído através da execução dos seguintes passos: primeiramente prepara-se uma solução de proporção fixa (1:15 em massa) de óleo lubrificante/querosene. Diferentes razões destes dois componentes foram testadas, desde 1:1 até 1:16 (em massa). A mínima razão obtida para a formação da solução de três componentes foi de 1:15. Esta mistura será tratada como se fosse apenas um componente (OQ) no diagrama que terá, então, três componentes em seus vértices: OQ, água e *n*-propanol. O gráfico obtido (Figura 3) é denominado pseudo-ternário por possuir, na verdade, quatro componentes (água, óleo lubrificante, querosene de aviação e *n*-propanol) e não três. Os eixos representam os percentuais mássicos de cada componente. Qualquer ponto neste diagrama deve ter a soma total das porcentagens igual a 100%.

No segundo passo, plota-se os pontos no interior do triângulo da seguinte maneira: fixa-se a quantidade de um componente e varia-se a dos outros dois (as variações foram de 5% para cada componente). Por exemplo, fixou-se a fração mássica da água em 10% e variou-se a do *n*-propanol e do OQ. O procedimento termina quando todo interior do diagrama estiver plotado. Cada ponto representa uma mistura e, portanto, deve ter a sua característica física (mistura emulsificada ou transparente) identificadas para posterior delimitação das diferentes regiões. Na Figura 3 é possível a visualização de duas regiões distintas: a região I, onde uma solução homogênea e transparente é encontrada e a região II, onde as misturas formam uma emulsão.

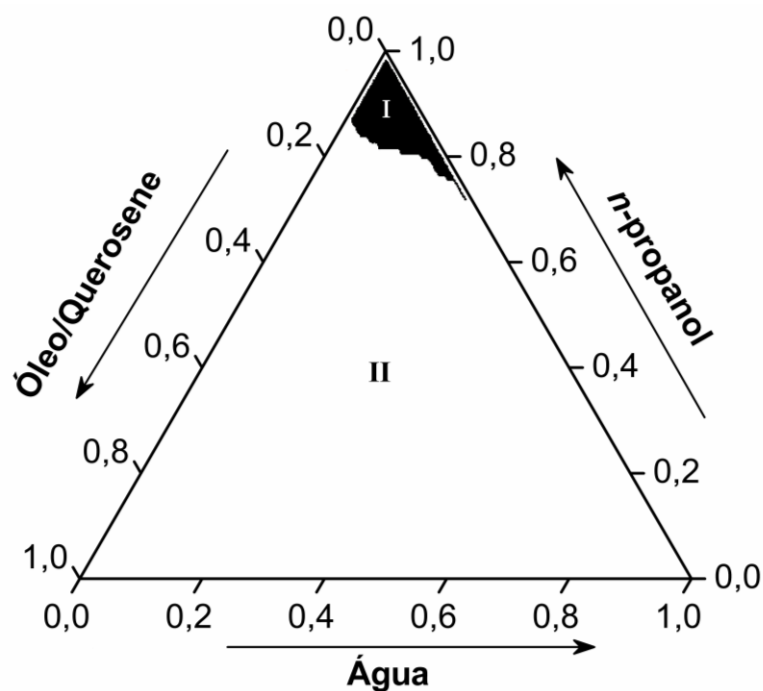


Figura 3: Diagrama de fases pseudo-ternário a 25 °C para água, propanol e mistura 1:15 em massa de óleo lubrificante/querosene. Região I: Solução transparente e estável. Região II: Emulsão.

5.2 Otimização dos parâmetros instrumentais

Na etapa de otimização se procurou obter parâmetros instrumentais que viabilizassem sinais analíticos intensos e baixo ruído. Para o estabelecimento desses parâmetros como a razão combustível/oxidante e taxa de aspiração, utilizaram-se padrões lipossolúveis diluídos em querosene de aviação e padrões inorgânicos com o uso da solução de três componentes dos metais a serem determinados (Ca, Mg e Zn).

Para o magnésio, a otimização foi realizada utilizando-se um padrão lipossolúvel de magnésio diluído em querosene de aviação ($2,0 \text{ mg L}^{-1}$) e um padrão inorgânico de magnésio na solução de três componentes ($0,3 \text{ mg L}^{-1}$). O primeiro apresentou uma melhor sensibilidade e estabilidade do sinal analítico utilizando-se uma razão combustível/oxidante de 0,445. Uma menor flutuação da chama foi observada nesta condição, aumentando assim a estabilidade das medidas de absorção. Observando a Figura 4, a vazão de 245 L h^{-1} de C_2H_2 apresentou sinal analítico mais intenso para o padrão lipossolúvel de $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ de magnésio diluído em querosene de aviação. Para o padrão de magnésio na solução de três componentes

a maior sensibilidade foi obtida com uma razão combustível/oxidante de 0,064. A Figura 5 mostra que a vazão de 40 L h⁻¹ de C₂H₂ apresentou sinal analítico mais intenso para o padrão inorgânico de 0,3 mg L⁻¹ de magnésio na solução de três componentes. O valor da razão combustível/oxidante para o padrão de magnésio na solução de três componentes é aproximadamente sete vezes menor que o valor da razão combustível/oxidante para o padrão diluído em querosene de aviação, isto devido ao segundo método utilizar-se como oxidante o ar comprimido, já na diluição em querosene fez-se uso do óxido nitroso como gás oxidante.

Posteriormente, foi realizada esta otimização para o zinco em ambos os meios, sendo a concentração utilizada de 0,6 mg L⁻¹. A razão combustível/oxidante (C₂H₂/ar) para ambos os métodos foi semelhante, sendo que para a diluição em querosene de aviação foi de 0,100 e para a solução de três componentes foi de 0,097. Pode-se observar pela Figura 4 que a vazão de 50 L h⁻¹ de C₂H₂ apresentou sinal analítico mais intenso para o padrão lipossolúvel de zinco diluído em querosene de aviação. Com relação ao padrão inorgânico na solução de três componentes, a vazão de 60 L h⁻¹ de C₂H₂ apresentou sinal analítico mais intenso conforme demonstrado pela Figura 5.

Para cálcio foi utilizada uma concentração de 3 mg L⁻¹ do padrão lipossolúvel diluído em querosene de aviação e a mesma concentração para o padrão inorgânico na solução de três componentes. A razão combustível/oxidante (C₂H₂/N₂O) também foram semelhantes para ambos os métodos, sendo 0,391 para o método da diluição em querosene e de 0,415 para o da solução de três componentes. Pode-se observar pela Figura 4 que a vazão de 215 L h⁻¹ de C₂H₂ apresentou sinal analítico mais intenso para o padrão lipossolúvel de 3,0 mg L⁻¹ de cálcio diluído em querosene de aviação. Com relação ao padrão inorgânico de 3,0 mg L⁻¹ de cálcio na solução de três componentes, a vazão de 200 L h⁻¹ de C₂H₂ apresentou sinal analítico mais intenso conforme demonstrado pela Figura 5.

Para o método de diluição em querosene de aviação, os valores da taxa de aspiração otimizados em função da melhor razão sinal/ruído para Ca, Mg e Zn são maiores (2,4; 3; 2,7 mL min⁻¹ respectivamente) que o valor da taxa de aspiração com a solução de três componentes (1,5 mL min⁻¹ para os três metais), devido ao fato da solução de três componentes ser mais viscosa que o método de referência. As taxas de aspiração e as razões combustível/oxidante foram apresentadas na Tabela V da seção 4.1. Estas condições otimizadas foram utilizadas em todos os estudos posteriores.

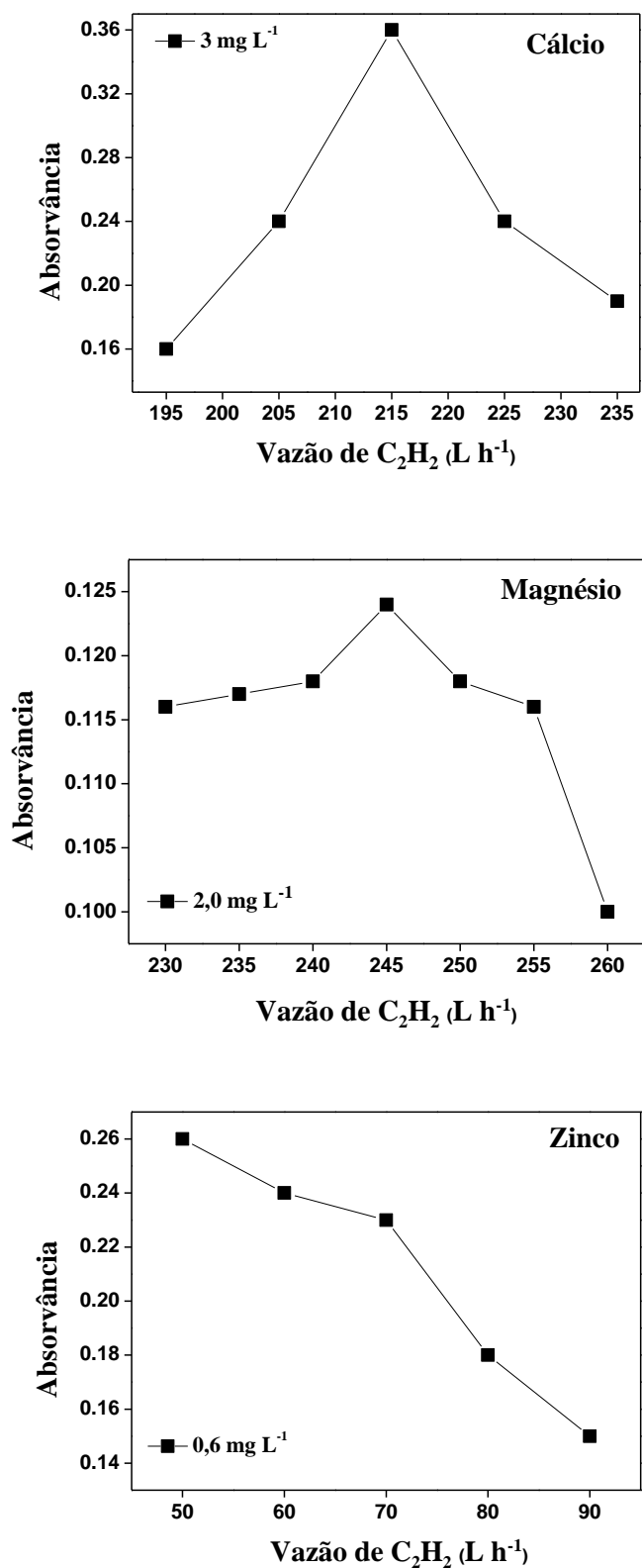


Figura 4: Estudo da vazão do gás acetileno para os analitos (Ca, Mg e Zn) de padrões lipossolúveis diluídos em solução de 2 g de potássio por litro de querosene de aviação. Vazão de óxido nítrico (Ca e Mg): 550 L h⁻¹. Vazão de ar (Zn): 498 L h⁻¹

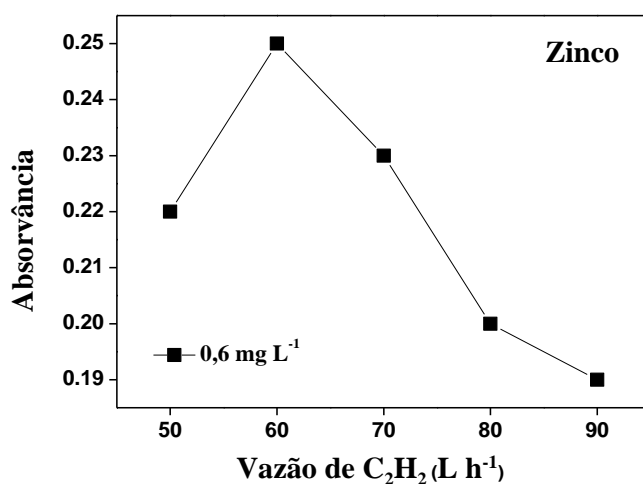
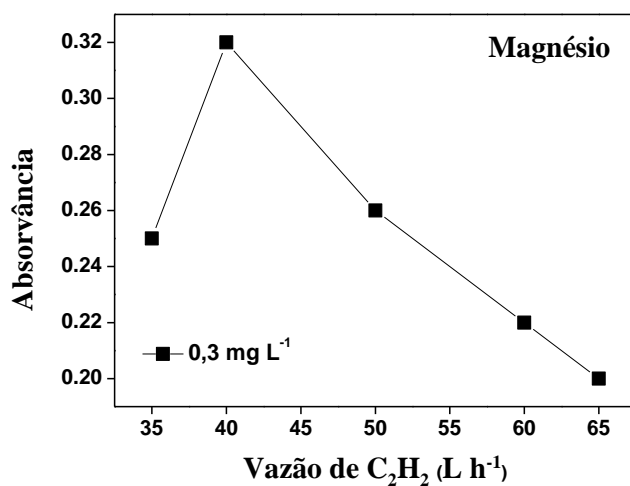
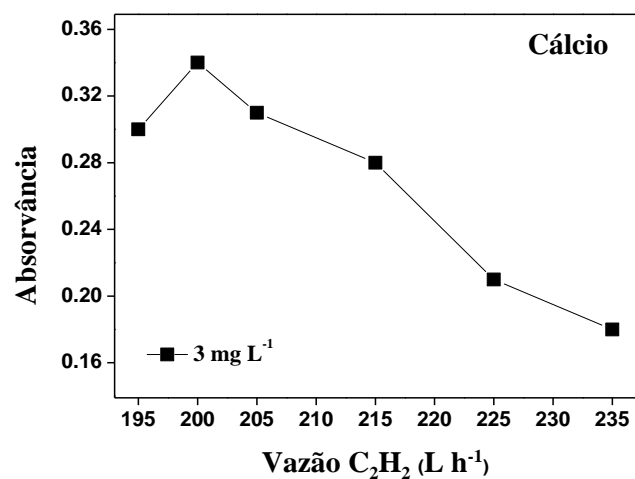


Figura 5: Estudo da vazão do gás acetileno para os analitos (Ca, Mg e Zn) de padrões inorgânicos em solução de três componentes. Vazão de óxido nitroso (Ca): $482 L h^{-1}$. Vazão de ar (Mg): $605 L h^{-1}$. Vazão de ar (Zn): $619 L h^{-1}$

5.3 Estudos de estabilidade

Em procedimentos de rotina, é essencial que as amostras e os padrões de calibração permaneçam estáveis por pelo menos algumas horas para que a análise possa ser efetuada. Logo, foram realizados estudos da estabilidade de cálcio, magnésio e zinco utilizando a solução de três componentes com padrões inorgânicos aquosos, e também com a solução obtida pela diluição dos padrões lipossolúveis em querosene de aviação, para comparação. Para avaliação da estabilidade dos analitos, soluções padrão e soluções de amostra, foram monitoradas por um período de até 6 horas e posteriormente, por um período de quatro dias, exceção para o magnésio que foi monitorado por um período de três dias.

5.3.1 Estabilidade com o método de diluição em querosene de aviação

Primeiramente, foram efetuados os ensaios de estabilidade dos analitos em padrões lipossolúveis e amostras de óleo lubrificante diluídas em querosene de aviação (Figura 6). Examinando a Figura 6, nota-se que os sinais analíticos para os padrões lipossolúveis de magnésio e zinco, diluídos em querosene de aviação decrescem com o tempo. O sinal de magnésio diminuiu em torno de 21% em uma 1 hora, chegando a quase metade do seu valor inicial em cerca de 6 horas. Para o padrão lipossolúvel de cálcio, o sinal não sofreu redução por um período de 4 dias. As amostras contendo zinco e magnésio, diluídas em querosene de aviação, também apresentaram um significativo decaimento dos sinais no período monitorado de 6 horas; isto não foi observado para a amostra contendo cálcio, assim como para o padrão de cálcio.

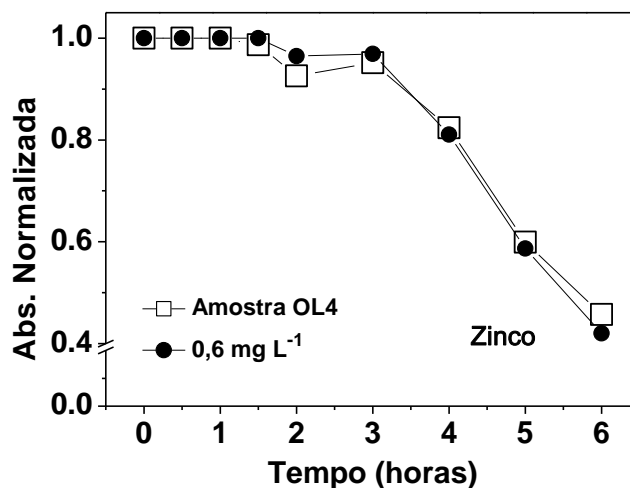
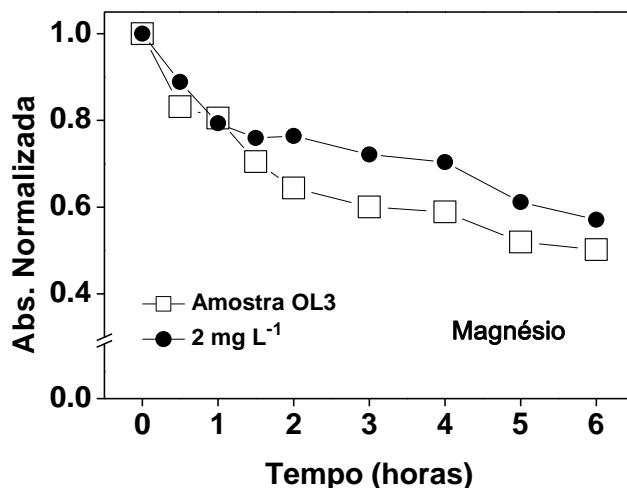
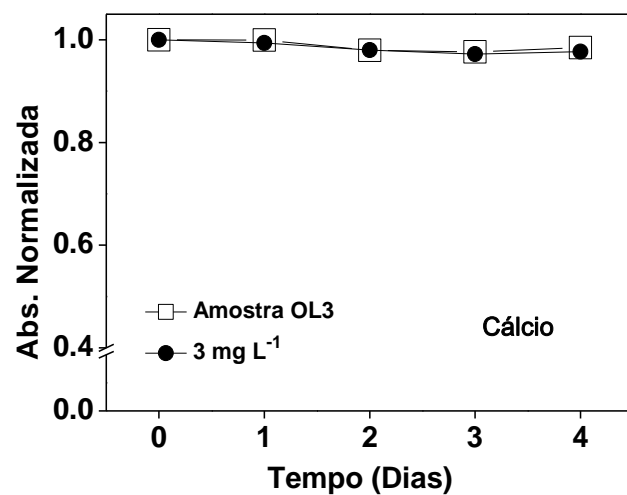


Figura 6: Estudo da estabilidade dos analitos (Ca, Mg, Zn) de padrões lipossolúveis e de amostras de óleo lubrificante em solução de 2 g de potássio por litro de querosene de aviação. (- □ - amostra de óleo lubrificante, -●- padrão lipossolúvel)

O decaimento do sinal analítico proveniente da instabilidade de padrões lipossolúveis diluídos em solventes orgânicos é relatado na literatura por vários autores. Têm-se como exemplos: Souza *et al.*⁸⁸ que relatam a instabilidade dos padrões lipossolúveis de Ni, Mo, Cr, V e Ti diluídos em querosene. De la Guardia *et al.*¹⁰⁰ observaram o decaimento dos sinais analíticos para padrão lipossolúvel de ferro diluído em IMBK. Jesus *et al.*⁸¹ reportaram este decaimento de sinal analítico para padrões lipossolúveis de sódio e potássio diluídos em xileno. O procedimento de preparo de amostras de óleos, graxas e ceras, para posterior análise em F AAS e ICP OES, utilizados pela Agência Norte Americana de Proteção do Meio Ambiente (EPA) também alerta sobre a instabilidade dos padrões lipossolúveis diluídos em solventes orgânicos.¹⁰¹ O método 3040A informa que estes padrões e amostras uma vez diluídos nestes solventes devem ser analisados imediatamente devido a instabilidade da solução formada.¹⁰¹ Este comportamento é provavelmente atribuído à adsorção do metal nas paredes dos frascos usados para análise, como já relatado na literatura.⁴⁵

5.3.2 Estabilidade em solução de três componentes

Foram efetuados os ensaios de estabilidade dos analitos em padrões inorgânicos aquosos e amostras de óleo lubrificante utilizando a solução de três componentes (Figura 7).

Conforme demonstrado na Figura 7, o sinal de absorvância dos metais estudados com padrões inorgânicos aquosos ($\text{Ca(OH)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MgCl_2 e ZnCl_2) e nas amostras de óleo lubrificante em solução de três componentes praticamente não sofreu variação, apresentando-se estável por pelo menos 4 dias para o cálcio e zinco e dois dias para o magnésio. Este fato sugere que padrões inorgânicos na solução de três componentes podem ser utilizados para calibração por este período de tempo.

A maior estabilidade encontrada neste método está associada ao uso do ácido nítrico.^{79, 102, 103} Isto, somado ao fato de se utilizar padrões inorgânicos aquosos para calibração, faz deste modo de preparação de amostra um método adequado para aplicações de rotina.

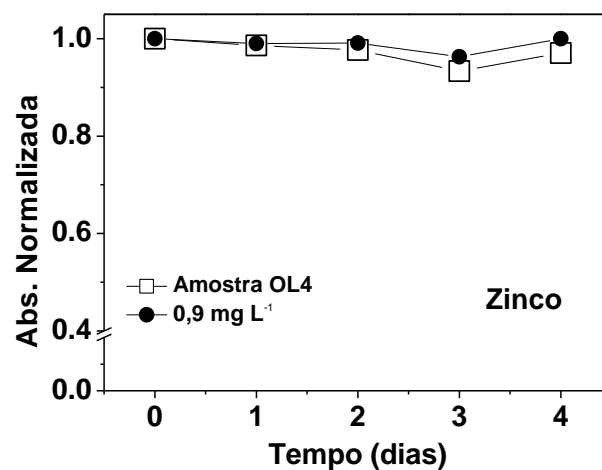
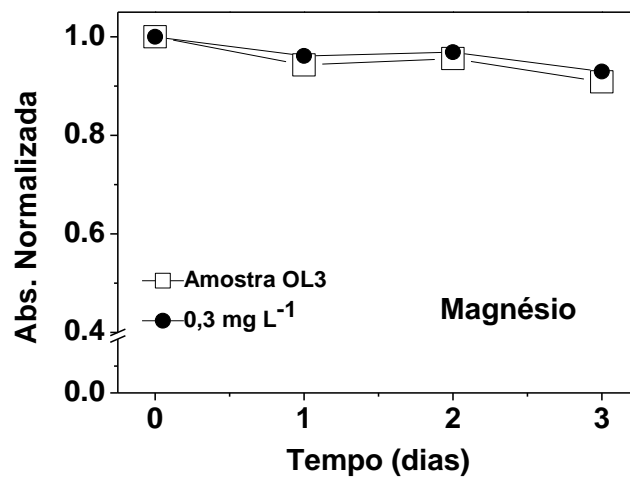
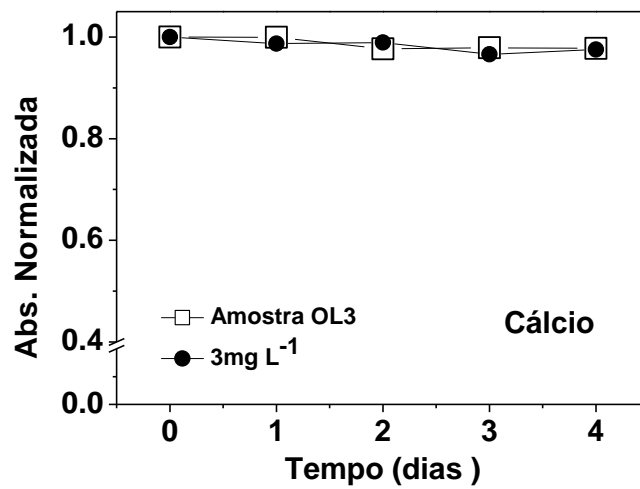


Figura 7: Estudo da estabilidade dos analitos (Ca, Mg e Zn) de padrões inorgânicos e de amostras de óleo lubrificante em solução de três componentes. (-●- Padrão inorgânico, -□- amostra de óleo lubrificante).

5.4 Parâmetros de mérito

Os seguintes parâmetros de mérito foram determinados para a avaliação do método proposto: concentração característica (C_0), limite de detecção (LD) e limite de quantificação do método (LQ).

A C_0 é a concentração do elemento que produz 1% de absorção, ou seja, uma absorvância igual 0,0044.⁵⁰

O limite de detecção é a menor quantidade de analito que pode ser detectado com certo nível de confiança.¹⁰⁴ É calculado pela seguinte equação:

$$LD = 3 * \sigma_{\text{branco}} / S$$

Onde σ_{branco} é o desvio padrão das dez leituras de absorvância do branco (n=10) e S é o coeficiente angular ou inclinação da curva de calibração.

O limite de quantificação é a menor concentração do analito que pode ser quantificado com um nível de exatidão e precisão aceitável.¹⁰⁴ É calculado pela seguinte equação:

$$LQ = 10 * \sigma_{\text{branco}} / S$$

Depois de otimizadas as condições para cada meio (diluição em querosene de aviação, solução de três componentes), foram construídas as curvas de calibração utilizando padrões lipossolúveis diluídos em solução de 2,0 g potássio por litro de querosene de aviação de acordo com a norma ABNT NBR 14066¹⁰ e padrões inorgânicos na solução de três componentes. Foram construídas também, com o objetivo de comparação, curvas de calibração com padrões aquosos dos analitos em água. Na Tabela VII serão apresentadas as equações de regressão linear e concentrações características (C_0) obtidas com o uso de soluções aquosas. Na Tabela VIII encontram-se os parâmetros de mérito obtidos para o método proposto e a norma ABNT NBR 14066.¹⁰

Tabela VII: Equação de regressão linear, coeficiente de correlação (R) das curvas de calibração e concentração característica para a determinação de Ca, Mg e Zn usando solução aquosa.

Analito	Equação de regressão linear	R	C₀ (µg L⁻¹)
Cálcio	$A = 0,1583c + 0,0098$	0,9990	26
Magnésio	$A = 2,1647c + 0,0279$	0,9969	2,0
Zinco	$A = 0,5522c + 0,0093$	0,9969	7,0

Tabela VIII: Equação de regressão linear, coeficiente de correlação (R) das curvas de calibração e concentração característica para determinação de Ca, Mg e Zn em óleo lubrificante usando a norma ABNT NBR 14066 e a solução de três componentes.

Analito	Método	Equação de regressão linear	R	C₀ (µg L⁻¹)
Cálcio	Norma	$A = 0,1671c + 0,0201$	0,9987	24
	Solução de 3 componentes	$A = 0,1797c + 0,0123$	0,9981	23
Magnésio	Norma	$A = 0,2943c + 0,0166$	0,9983	14
	Solução de 3 componentes	$A = 1,2945c + 0,0056$	0,9992	3,0
Zinco	Norma	$A = 0,3341c + 0,0037$	0,9976	12
	Solução de 3 componentes	$A = 0,2775c + 0,0093$	0,9970	13

Nota-se através da sensibilidade obtida da equação de regressão linear, que os padrões aquosos mostrados na Tabela VII não podem ser usados para calibração. Isto se deve ao fato dos seus valores de sensibilidade diferirem dos valores do método de referência e método proposto exibidos na Tabela VIII.

Para a solução de três componentes, as curvas de calibração foram lineares até uma concentração de 6,0 mg L⁻¹ para o cálcio, 0,5 mg L⁻¹ para o magnésio e 2,0 mg L⁻¹ para o zinco.

As curvas de calibração construídas no método descrito pela norma ABNT NBR 14066¹⁰ foram lineares até uma concentração de 6,0 mg L⁻¹ para o cálcio, 4,0 mg L⁻¹ para o magnésio e 1,0 mg L⁻¹ para o zinco.

Comparando as sensibilidades das curvas entre o método proposto e o da norma ABNT NBR 14066,¹⁰ nota-se que a solução de três componentes é mais sensível para o magnésio. Entretanto, o cálcio e o zinco apresentam valores de sensibilidade muito próximos aos da norma, como refletido pela C_0 .

Um aspecto importante pode ser destacado em relação ao cálcio quando se compara os valores de regressão linear com o método empregado pela norma e a solução de três componentes, com os valores obtidos em solução aquosa: a sensibilidade obtida pelas curvas nos meios divergentes (querosene de aviação, solução de três componentes e aquoso) exibiu valores similares. Isto, provavelmente deve-se ao fato de que a chama acetileno/óxido nitroso atinge altas temperaturas, consequentemente a eficiência de atomização torna-se independente do solvente empregado.

Em relação ao magnésio quando se compara o valor de regressão linear utilizando a solução de três componentes com o valor de regressão linear do método da diluição em querosene, pode-se observar que o valor do primeiro é aproximadamente quatro vezes maior. É possível que essa diferença esteja relacionada com o tipo de chama utilizada para cada método, pois na diluição em querosene foi usada uma chama de óxido nitroso/acetileno, já com a solução de três componentes fez-se uso da chama de ar/acetileno. De acordo com Welz e Sperling,⁵⁰ interferências na determinação de metais podem ser evitadas utilizando a chama de óxido nitroso/acetileno, ao invés da chama ar/acetileno, entretanto, perdas na sensibilidade para alguns analitos podem ocorrer com o uso da chama óxido nitroso/acetileno, como foi observado.

Foram calculados os limites de detecção e quantificação para o método proposto e para o método de referência. Estes valores são encontrados na Tabela IX.

No cálculo do LQ e LD utilizaram-se soluções de três componentes sem os analitos. Uma solução contendo uma massa de 0,1 g de óleo mineral, 2,5 g de querosene de aviação, 0,1 g de ácido nítrico (1,4 mol L⁻¹) e o volume completado a 10 mL de *n*-propanol, foi utilizado como branco para o cálculo dos limites do método proposto. No método de referência usou-se uma solução contendo uma massa de 0,05 g de óleo mineral para o cálcio, 0,2 g para o magnésio e 0,2 g para o zinco em um volume completado a 10 mL com solução de 2 g de potássio por litro de querosene de aviação. Em ambos os casos foi utilizado óleo mineral para simular a viscosidade as amostras.

Conforme a Tabela IX nota-se que os valores de LD e LQ obtidos com a solução de três componentes foram melhores que os obtidos pela diluição em querosene de aviação para o magnésio e o cálcio. O Coeficiente de variação (CV), mostrado na Tabela IX, para o método proposto foi menor para todos os metais.

Tabela IX: Parâmetros de mérito para a determinação de Ca, Mg e Zn em óleo lubrificante usando o método da norma ABNT NBR 14066 e a solução de três componentes.

Analito	Método	LD (n=10) ($\mu\text{g g}^{-1}$)	LQ (n=10) ($\mu\text{g g}^{-1}$)	CV (n=10) (%)	
				Padrão	Amostra*
Cálcio	Norma	2,0	6,5	1,4	4,3
	Solução de 3 componentes	1,3	4,3	1,3	0,7
Magnésio	Norma	0,21	0,71	2,5	4,3
	Solução de 3 componentes	0,052	0,17	1,0	1,0
Zinco	Norma	0,23	0,76	1,8	4,1
	Solução de 3 componentes	0,41	1,4	0,7	0,9

* Amostra OL3

O LD encontrado neste trabalho para a determinação de cálcio utilizando a solução de três componentes ($1,3 \mu\text{g g}^{-1}$) é semelhante ao valor obtido por Ekanem *et al.* ($1,5 \mu\text{g g}^{-1}$)⁷⁷ que utilizou digestão ácida e quantificação por F AAS. Kuokkanen *et al.*⁶⁷ utilizando diluição em querosene e quantificação por ICP OES obteve resultado com valor menor de LD ($0,015 \mu\text{g g}^{-1}$), porém, foi necessário o uso de solvente orgânico para diluição cujos vapores são tóxicos, além do uso de padrões orgânicos. Já para o magnésio, o valor de LD utilizando a solução de 3 componentes ($0,052 \mu\text{g g}^{-1}$) foi bem menor que o reportado por Ekanem *et al.*⁷⁷ ($100 \mu\text{g g}^{-1}$), entretanto, no método proposto por Kuokkanen *et al.*⁶⁷ (LD $0,050 \mu\text{g g}^{-1}$) o valor de LD é praticamente igual ao valor obtido com a solução de 3 componentes. Para a determinação de zinco utilizando a solução de três componentes ($0,41 \mu\text{g g}^{-1}$), o valor de LD é aproximadamente quatro vezes menor que o reportado por Ekanem *et al.* ($1,5 \mu\text{g g}^{-1}$)⁷⁷. Vahaoja *et al.*⁶⁶ ($0,015 \mu\text{g g}^{-1}$) que, assim como Kuokkanen *et al.*⁶⁷ utilizou diluição em querosene e quantificação por ICP OES, encontrou valores de LD bem menores.

Fassel *et al.*⁷⁰ encontraram LD muito baixos como 0,0004 $\mu\text{g g}^{-1}$ para o cálcio, 0,007 $\mu\text{g g}^{-1}$ para o magnésio e 0,04 $\mu\text{g g}^{-1}$ para o zinco utilizando diluição em IMBK e quantificação em ICP OES, entretanto, os autores utilizaram diluição em solvente orgânico e padrões lipossolúveis para calibração. Brown *et al.*⁶⁹ encontraram LD de 0,05 $\mu\text{g g}^{-1}$ para o magnésio utilizando diluição em xileno e quantificação em ICP OES. Este valor é semelhante ao encontrado com o uso da solução de três componentes (0,052 $\mu\text{g g}^{-1}$) que possui a vantagem de utilizar pequena quantidade de querosene de aviação, padrões inorgânicos aquosos para calibração e quantificação por F AAS, que é uma técnica de baixo custo em relação a técnica de ICP OES.

Geralmente as concentrações de metais encontrados em óleos lubrificantes são bem superiores aos seus limites de detecção, como comprovado neste trabalho. Desta forma, limites de detecção muito baixos não são necessários para determinação de metais em amostras de óleo lubrificante.⁶⁶

5.4 Determinação de cálcio, magnésio e zinco em óleos lubrificantes

Na Tabela X (cálcio), XI (magnésio) e XII (zinco) são mostrados os valores das concentrações obtidas pelo método proposto e pelo método de referência ABNT NBR 14066¹⁰ para as diferentes amostras de óleo lubrificante. Os resultados exibidos nestas tabelas foram obtidos através da média das triplicatas. É importante ressaltar que no Brasil não há legislação que determine valores máximos ou mínimos para as concentrações de cálcio, magnésio e zinco em óleos lubrificantes novos. Entretanto, a ANP fiscaliza se a concentração de aditivos é coerente com a que o fabricante informa no momento de registro do produto na ANP.⁶

Para verificar a eficiência do método proposto, foi aplicado o teste *t* Student aos dados das Tabelas X, XI e XII, que mostrou que os resultados obtidos para ambos os métodos não apresentam diferença significativa a um nível de 95% de confiança.

Tabela X: Determinação de cálcio em diferentes amostras de óleo lubrificante por F AAS utilizando a norma ABNT NBR 14066 e solução de 3 componentes.

Amostra	Concentração de Cálcio (mg kg^{-1}) (média \pm desvio padrão) para n=3	
	Norma ABNT NBR 14066	Solução de 3 componentes
OL1	69 \pm 1,5	61 \pm 1,1
OL2	1967 \pm 63	2011 \pm 18
OL3	1835 \pm 134	1885 \pm 65
OL4	1489 \pm 23	1497 \pm 15
OL5	1756 \pm 28	1806 \pm 12
OL6	190 \pm 1,4	190 \pm 2,5

Tabela XI: Determinação de magnésio em diferentes amostras de óleo lubrificante por F AAS utilizando a norma ABNT NBR 14066 e solução de 3 componentes.

Amostra	Concentração de Magnésio (mg kg^{-1}) (média \pm desvio padrão) para n=3	
	Norma ABNT NBR 14066	Solução de 3 componentes
OL1	3,5 \pm 0,04	3,3 \pm 0,07
OL2	4,4 \pm 0,2	4,3 \pm 0,2
OL3	23 \pm 0,5	21 \pm 1
OL4	4,5 \pm 0,06	4,5 \pm 0,02
OL5	2,5 \pm 0,03	2,9 \pm 0,04
OL6	14 \pm 0,3	16 \pm 0,3

Tabela XII: Determinação de zinco em diferentes amostras de óleo lubrificante por F AAS utilizando a norma ABNT NBR 14066 e solução de 3 componentes.

Amostra	Concentração de Zinco (mg kg^{-1}) (média \pm desvio padrão) para n=3	
	Norma ABNT NBR 14066	Solução de 3 componentes
OL1	7,7 \pm 0,30	5,2 \pm 0,10
OL2	1283 \pm 23	1340 \pm 38
OL3	1105 \pm 76	1008 \pm 54
OL4	652 \pm 14	643 \pm 27
OL5	805 \pm 41	860 \pm 41
OL6	18,0 \pm 0,10	16,8 \pm 0,10

Para a validação do método proposto, também foi utilizada a digestão ácida. As Tabelas XIII, XIV e XV mostram os valores de concentração obtidos com o método de digestão ácida para o cálcio, magnésio e zinco respectivamente, comparados com os valores de concentração obtidos pela norma e solução de três componentes. A análise de variância (ANOVA) foi aplicada aos dados das Tabelas XIII, XIV e XV e mostrou que os resultados não diferem significativamente a um nível de 95% de confiança.

Tabela XIII: Determinação de cálcio em diferentes amostras de óleo lubrificante por F AAS utilizando a norma ABNT NBR 14066, solução de 3 componentes e digestão ácida.

Amostras	Concentração de Ca (mg kg^{-1}) (média \pm desvio padrão, n=3)		
	Norma ABNT NBR 14066	Solução de três componentes	Digestão Ácida
OL2	1967 \pm 63	2011 \pm 18	2055 \pm 134
OL3	1835 \pm 134	1885 \pm 65	1928 \pm 148
OL4	1489 \pm 23	1497 \pm 15	1448 \pm 41

Tabela XIV: Determinação de magnésio em diferentes amostras de óleo lubrificante por F AAS utilizando a norma ABNT NBR 14066, solução de 3 componentes e digestão ácida.

Concentração de Mg (mg kg⁻¹) (média ± desvio padrão, n=3)			
Amostra	Norma ABNT NBR 14066	Solução de três componentes	Digestão Ácida
OL2	4,4 ± 0,2	4,3 ± 0,2	5,5 ± 0,5
OL3	23 ± 0,5	21 ± 1	19 ± 0,4
OL4	4,5 ± 0,06	4,5 ± 0,02	5,7 ± 0,2

Tabela XV: Determinação de zinco em diferentes amostras de óleo lubrificante por F AAS utilizando a norma ABNT NBR 14066, solução de 3 componentes e digestão ácida.

Concentração de Zn (mg kg⁻¹) (média ± desvio padrão, n=3)			
Amostra	Norma ABNT NBR 14066	Solução de três componentes	Digestão Ácida
OL2	1283 ± 23	1340 ± 38	1460 ± 34
OL3	1105 ± 76	1008 ± 54	1232 ± 99
OL4	652 ± 14	643 ± 27	777 ± 13

Além destes testes citados acima foi utilizado o material de referência certificado NIST SRM 1084a. O valor da concentração do magnésio encontrado com o método desenvolvido ($94,9 \pm 2,58 \mu\text{g g}^{-1}$), não difere significativamente do valor certificado ($99,5 \pm 1,7 \mu\text{g g}^{-1}$) a um nível de 95% de confiança segundo o teste t Student.

6. CONCLUSÕES

A formação da solução de três componentes de óleos lubrificantes foi obtida pela mistura de 0,1 g de amostra, 2,5g de querosene de aviação (fase oleosa), 0,1g de ácido nítrico diluído ($1,4 \text{ mol L}^{-1}$ fase aquosa) e o volume completado a 10 mL com *n*-propanol (álcool). Através da construção do diagrama de fases pseudo-ternário observou-se a formação de duas regiões distintas: região de uma solução homogênea e transparente, como a solução de três componentes, e a região de emulsão.

A otimização instrumental obtida com a solução de três componentes foi reflexo das propriedades físicas desse meio. Uma redução na taxa de aspiração para a solução de três componentes foi observada devido à maior viscosidade apresentada pela mesma em relação ao querosene de aviação.

Com o uso da solução de três componentes e o método da norma ABNT NBR 14066 foram realizados estudos de estabilidade com padrões e amostras. Foi constatado que os analitos de cálcio e zinco se mantiveram estáveis por pelo menos quatro dias e que o magnésio se manteve estável por pelo menos dois dias usando a solução de três componentes. Uma maior estabilidade dos analitos com o uso da solução de três componentes foi observada em relação aos analitos no solvente orgânico querosene de aviação, cujo decréscimo de sinal analítico ocorreu em um período de horas para Mg e Zn. A maior estabilidade obtida com o uso da solução de três componentes deve-se ao uso do ácido nítrico.

A realização da calibração direta com padrões aquosos não foi possível devido à diferença de viscosidade da solução de três componentes, conseqüentemente foram observadas diferenças de sensibilidade entre o meio aquoso e a solução de três componentes. A calibração com o uso da solução de três componentes foi possível de ser realizada adicionando-se padrões aquosos de sais inorgânicos dos analitos e ácido nítrico na porção aquosa que é um dos componentes da mesma. A utilização de padrões inorgânicos na solução de calibração de três componentes tornou o procedimento mais econômico e adequado do que a calibração realizada com os padrões orgânicos diluídos em querosene de aviação como especifica a norma ABNT NBR 14066, sendo que esses últimos apresentam um custo elevado e baixa estabilidade dos analitos.

Os limites de detecção e quantificação obtidos com o uso da solução de três componentes foram melhores que os obtidos pela diluição em querosene de aviação para o

magnésio e o cálcio. O coeficiente de variação para o método proposto foi menor para todos os metais. Geralmente as concentrações de metais encontrados em óleos lubrificantes são bem superiores aos seus limites de detecção, como comprovado neste trabalho. Desta forma, limites de detecção muito baixos não são necessários para determinação de metais em amostras de óleo lubrificante.

O método de digestão ácida desenvolvido neste trabalho não utilizou pirólise da amostra e nem fez uso do microondas, métodos de preparo de amostras comuns para determinação de metais em amostras de óleo lubrificante, como foi observado na literatura. Embora o tempo de preparo das amostras tenha sido longo (tempo de digestão total de aproximadamente 6 horas), o risco de contaminação com a técnica do dedo frio foi minimizada e o número de estágios requeridos foi menor que na digestão assistida por microondas.

Os valores das médias das concentrações foram concordantes a um nível de 95% de confiança (teste t Student e ANOVA) com os valores obtidos pelos métodos de referência utilizados: norma ABNT NBR 14066, digestão ácida e material de referência certificado.

O método analítico desenvolvido neste trabalho mostrou-se eficiente para a determinação de cálcio, magnésio e zinco em amostras de óleo lubrificante por F AAS. Isso se deve ao fato de que o método proposto mostrou-se rápido, sensível e exato. A utilização da solução de três componentes, como preparo de amostras de óleo lubrificante, apresentou as seguintes vantagens frente ao descrito pela norma: utilização de padrões inorgânicos aquosos para calibração, ao invés de padrões lipossolúveis diluídos em óleo mineral, os quais apresentam alto custo; significativa redução no uso de querosene de aviação (solvente tóxico, irritante e de difícil aquisição), menores limites de detecção e quantificação para o cálcio e magnésio, menores valores de coeficiente de variação e uma maior estabilidade dos analitos no meio. Em relação a outros métodos de emulsão/microemulsão propostos na literatura, o método desenvolvido neste trabalho é mais simples e rápido. Essas vantagens tornam o método proposto mais adequado para aplicações de rotina.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Brushan, B.; *Introduction to Tribology*, John Wiley & Sons, New York, **2002**.
2. Santos, J. C. O., *Estudo Termoanalítico e Cinético da Degradação Térmica de Óleos Lubrificantes Automotivos*, **Tese de Doutorado** – UFPB/CCEN, João Pessoa, Paraíba, Brasil, **2004**.
3. Moura, C. R. S.; Carreteiro, R. P.; *Lubrificantes e Lubrificação*, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, **1975**.
4. Awaja, F.; Pavel, D.; *Design Aspects of Used Lubricating Oil Re-Refining*, Elsevier, Amsterdam, **2006**.
5. Aucélio, R. Q.; Souza, R. M.; Campos, R. C.; Miekeley, N.; Silveira, C. L. P.; *Spectrochim. Acta Part B*, **2007**, 62, 952.
6. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), <http://www.anp.gov.br>, site acessado em maio de 2010.
7. Al-Swaidan, H.M.; *Anal. Lett.* **1994**, 27, 145.
8. Al-Swaidan, H.M.; *Talanta* **1996**, 43, 1313.
9. Tao, H.; *Anal. Chim. Acta* **1984**, 156, 159.
10. ABNT NBR 14066 (ASTM D4628) – Determinação de Cálcio, Magnésio e Zinco em óleos lubrificantes novos por Espectrometria de Absorção Atômica, Brasil, **2008**.
11. Azevedo, J.B.; Carvalho, L.H.; Fonseca, V.M.; *Propriedades reológicas de óleos lubrificantes minerais e sintéticos com degradação em motor automotivo - 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás*, **2005**, Bahia, Brasil.
12. Souza, M. S. M.; *Quim. Deriv.* **2000**, 382, 20.
13. Tribology: Friction, wear, and lubrication, disponível em http://web.mit.edu/professional/shortprograms/courses/designing_tribological_systems.html, site acessado em novembro de 2009.
14. Simpósio a Tribologia e Engenharia de Superfície, Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, http://www.sbpmat.org.br/5encontro/programa/simp_a.php, site acessado em novembro de 2009.

-
15. Štěpina, V.; Veselý, V.; *Lubricants and special fluids*; Tribology Series 23, Elsevier, **1992**.
 16. <http://www.biodieselbr.com/plantas/mamona/co-produto-oleo-de-mamona.htm>. Site acessado em 23 de março de 2010
 17. Albuquerque, O.P.A.L.; *Lubrificação*, Editora Mc Graw-Hill do Brasil Ltda, São Paulo, **1973**.
 18. *Lubricants Handbook*, Petro-Canada, 2009, disponível em <http://lubricants.petro-canada.ca/pdf/english.pdf>, site acessado em novembro de 2009.
 19. <http://www.castrol.com/castrol/sectiongenericarticle.do?categoryId=9025406&contentId=7047476> site acessado em março de 2010.
 20. Rudinick, L.; *Lubricant Additives: chemistry and applications*, Marcel Dekker, Inc., New York, **2003**.
 21. Neale, M.J.; *Tribology Handbook*, Butterworth-Heinemann, Oxford, **1973**.
 22. Stachowiak, G.W.; Batchelor, A.W.; *Engineering Tribology*, Elsevier, Amsterdam, **1993**.
 23. Martins, I.S., *Estudo das Características de Extrema-Pressão e de Desgaste de Óleos Lubrificantes Aditivados, Ensaçados na Máquina de Quatro-Esferas*, **Dissertação de Mestrado** – Engenharia Mecânica e Gestão Industrial na Opção de Materiais e Processos de Fabrico, Universidade do Porto, **1995**.
 24. Haycock, R. F., Caines, A. J., Hillierr, J. E., *Automotive Lubricants Reference Book*, John Wiley and Sons, Warrendale, **2005**.
 25. Resolução ANP N°10, de 7.3.2007 – DOU 9.3.2007
 26. http://www.grupotecnolub.com.br/downloads/tecnicas/analise_de_oleo.pdf site acessado em abril de 2010.
 27. Souza, R.M., *Determinação de elementos refratários em óleo lubrificante usado e em óleo combustível por ICP OES após emulsificação da amostra*, **Dissertação de Mestrado** - Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-RJ, **2003**.
 28. Barbooti, M.M.; Zaki, N.S.; Baha-Uddin, S.S.; Hassan, E.B.; *Analyst* **1990**, 115, 1059.
 29. Totten, G.E.; Westbrook, S.R.; Shah, R.J.; *Fuels and Lubricants Handbook: Technology, Properties, Performance and Testing*, ASTM Manual Series, Glen Burnie, **2003**.

-
30. Eisentraut, K.J.; Newman, R.W.; Saba, C.S.; Kauffman, R.E.; Rhine, W.E.; *Anal. Chem.* **1984**, 56, 1086A.
31. Ferreira, H. B. P.; Barbeira, P.J.S.; *Energy Fuels* **2009**, 23, 3048.
32. Munoz, R. A. A.; Oliveira, P.V.; Angnes L.; *Talanta* **2005**, 68, 850.
33. Lo Coco, F.; Rizzotti, S.; Locatelli, C.; Novelli, V.; Ceccon, L.; *Annali di Chimica* **2003**, 93, 291.
34. Yaroshchuk, P.; Morrison, R. J. S.; Body, D., Chadwick B. L.; *Spectrochim. Acta, Part B*, **2005**, 60, 986.
35. Yaroshchuk, P.; Morrison, R. J. S.; Body, D.; Chadwick, B. L.; *Spectrochim. Acta, Part B*, **2005**, 60, 1482.
36. Escobar, M. P.; Smith, B. W.; Winefordner, J. D.; *Anal. Chim. Acta* **1996**, 320, 11.
37. Pouzar, M.; Černohorský, T.; Krejčová, A.; *Talanta*, **2001**, 54, 829.
38. Resta, V.; Filho, A., Gomes, J. A.; *Anal. Lett.* **2008**, 41, 1555.
39. Amorim, V. R.; Neto, J. A. G.; *Anal. Sci.* **2009**, 25, 95.
40. Borges, D.G.; Curtius, A.J.; Welz, B.; Heitmann, U.; *Revista Analytica* **2005**, 18, 58.
41. Harris, D.C.; *Quantitative Chemical Analysis*, W.H. Freeman and Company, New York, **2003**.
42. Skoog, D.A.; West, D.M.; Holler, F.J.; Crouch, S.R.; *Fundamentos de Química Analítica*, Thomson, **2005**.
43. dos Santos, E.J.; Herrmann, A.B.; Olkuszewski, J.L.; Saint’Pierre, T.D.; Curtius, A.J.; *Braz. Arch. Biol. Technol.* **2005**, 48, 681.
44. Kumar, S. J.; Gangadharan, S.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1999**, 14, 967.
45. Silva, I. A.; Campos, R. C.; Curtius, A. J.; Sella, S. M.; *J Anal. At. Spectrom.* **1993**, 8, 749.
46. dos Santos, E. J.; Herrmann, A. B.; Chaves, E. S.; Vechiatto, Wellington W. D.; Schoemberger, A. C.; Frescura, Vera L. A.; Curtius, A. J.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2007**, 22, 1300.

-
47. Korn, M. G. A.; Santos, D. S. S.; Welz, B.; Vale, M. G. R.; Teixeira, A. P.; Lima, D. C.; Ferreira, S. L. C.; *Talanta*, **2007**, 73, 1.
48. Jarvis, K.E.; Gray, A.L.; Houk, R.S.; *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*; Blackie and Son, New York, 1992.
49. Montaser, A.; *Inductively coupled plasma mass spectrometry*, WILEY-VCH, Washington DC, **1998**.
50. Welz, B.; Sperling, M.; *Atomic Absorption Spectrometry*, WILEY-VCH, New York, **1999**.
51. Fernandes, K.G.; Moraes, M.; Neto, J.A.G.; Nóbrega, J.A.; Oliveira, P.V.; *Quim. Nova* **2003**, 26, 249.
52. ASTM (D4628–05) - *Standard Test Method for Analysis of Barium, Calcium, Magnesium, and Zinc in unused lubricating Oils by Atomic Absorption Spectrometry*, **2005**.
53. ASTM (D4927–05) - *Standard Test Methods for Elemental Analysis of Lubricant and Additive Components—Barium, Calcium, Phosphorus, Sulfur, and Zinc by Wavelength-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy*, **2005**.
54. ASTM (D4951-06) - *Standard Test Method for Determination of Additive Elements in Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*, **2006**.
55. ASTM (D 6443–04) - *Standard Test Method for Determination of Calcium, Chlorine, Copper, Magnesium, Phosphorus, Sulfur, and Zinc in Unused Lubricating Oils and Additives by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry (Mathematical Correction Procedure)*, **2004**.
56. ASTM (6481-99) - *Standard Test Method for Determination of Phosphorus, Sulfur, Calcium, and Zinc in Lubrication Oils by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectroscopy*, **2004**.
57. Dutra, M.J.A.; dos Santos, D.M.; Coelho, N.M.M.; *Rev. Anal.* **2004**, 12, 36.
58. Campos, R. C.; Santos, H. R.; Grinberg, P.; *Spectrochim. Acta, Part B* **2002**, 57, 15.
59. Souza, R. M., Meliande, A. L. S.; Silveira, C.L.P.; Aucélio, R.Q.; *Microchem. J.* **2006**, 82, 137.

-
60. Lienemann, C.P.; Dreyfus, S.; Pecheyran, C.; Donard, O.F.X.; *Oil & Gas Science and Technology* **2007**, 62, 69.
61. Magyar, B.; Lienemann, P.; Vonmont, H.; *Spectrochim. Acta, Part B* **1986**, 41, 27.
62. Kahen K.; Strubinger, A.; Chirinos, J.; Montaser, A.; *Spectrochim. Acta, Part B* **2003**, 58, 397.
63. Mora, J.; Todolí, J.L.; Canals, A.; Hernandis, V.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1997**, 12, 445.
64. Grindlay, G.; Maestre, S.; Gras, L.; Mora, J.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2006**, 21, 1403.
65. Kingston, H.M.; Haswell, S.J.; *Microwave Enhanced Chemistry: Fundamentals, Sample Preparation, and Applications*; ACS, Washington DC, **1997**.
66. Vähäoja, P.; Välimäki, I.; Heino, K.; Perämäki, P.; Kuokkanen, T.; *Anal. Sci.* **2005**, 21, 1365.
67. Kuokkanen T.; Peramaki P.; Valimaki I.; Ronnkomaki, H.; *Intern. J. Anal. Chem.* **2001**, 81, 89.
68. King, A.D.; Hilligoss, D.R.; Wallace, G.F.; *At. Spectrosc.* **1984**, 5, 189.
69. Brown, R.J.; *Spectrochim. Acta Part B* **1983**, 38, 283.
70. Fassel, V.A.; Peterson, C.A.; Abercrombie, F.N.; Knisely, R.N.; *Anal. Chem.* **1976**, 48, 516.
71. Miller, R.L.; Fraser, L.M.; Winefordner, J.D.; *Appl. Spectros.* **1971**, 25, 477.
72. Munoz, R.A.A.; Silva, C.S.; Oliveira, P.V.; L. Angnes, *Microchim. Acta* 2005, 149,199.
73. Costa, L.M.; Ferreira, S.L.C.; Nogueira, A.R.A.; Nóbrega, J.A.; *J. Braz. Chem. Soc.* 2005, 16, 1269.
74. www.pg.gda.pl/chem/CEEAM/Dokumenty/CEEAM_ksiazka/Chapters/chapter13.pdf site acessado em maio de 2010.
75. Sanz-Segundo, C.; Hernández-Artiga, M.P.; de Cisneros, J.L.H.H.; Bellido-Milla, D.; Naranjo-Rodriguez, I.; *Microchim. Acta* **1999**, 132, 89.
76. Bellido-Milla, D.; Ordaz-García, S.M.; Guerrero-Valiente, J.L.; Hernández-Artiga, M.P.; *Microchim. Acta* **2002**, 138, 59.
77. Ekanem, E.J.; Lori, J.A.; Thomas, S.A.; *Talanta* 44 **1997** 2103.

-
78. Goncalves, I. M.; Murillo, M.; González, A. M.; *Talanta* **1998**, 47, 1033.
79. Aucélio, R. Q.; Curtius, A. J.; Welz, B.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2000**, 15, 1389.
80. Kachholz, T.; Schingmann, M.; Kosaric, N.; Cairns, W. L.; Gray, N. C. C.; *Biosurfactants and Biotechnology*; Marcel Dekker: New York, **1987**.
81. Jesus, A.; Silva, M. M.; Vale, M. G. R.; *Talanta* **2008**, 74, 1378.
82. Barros, F.F.C.; Quadros, C.P.; Júnior, M.R.M.; Pastore, G.M.; *Quim. Nova* **2007**, 30, 409.
83. Klier, J.; Tucker, C.J.; Kalantar, T. H.; Green, D.P.; *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1751.
84. Mendonça, C.R.B.; Bica, C.I.D.; Piatnicki, C.M.S.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, 14, 628.
85. Oliveira, A.G.; Scarpa, M.V.; Correa, M.A.; Cera, L.F.R.; Formariz, T.P.; *Quim. Nova* **2004**, 27, 131.
86. Formariz, P.; Urban, M.C.C.; da Silva Júnior, A.A.; Gremião, M.P.D.; de Oliveira, A.G.; *Rev. Bras. Cienc. Farm.* **2005**, 41, 301.
87. Watarai, H.; *J. Chromatogr. A.* **1997**, 780, 93.
88. Souza, R. M., Silveira, C. L. P., Aucelio, R. Q.; *Anal. Sci.* **2004**, 20, 351.
89. Saba, C.S.; Eisentraut, K.J.; *Anal. Chem.* **1979**, 51, 1927.
90. Blasco, J.B.B.; Cirugeda, M.G.; Carreno, A.S.; *Anal. Chim. Acta* **1985**, 174, 353.
91. Burguera, J.L.; De Salager, R.A.; Burguera M.; Salager, J.L.; Rondón, C.; Carrero, P.; Gallignani, M.; Brunetto, M.R.; Briceño, M.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2000**, 15, 549.
92. Artiga, M.P.H; Laeyva, J.A..M.; Cozar-Sievert, R.; *Analyst* **1992**, 117, 963.
93. Kauffman, R.E.; Saba, C.S.; Rhine, W.E.; *Anal. Chem.* **1982**, 54, 975.
94. Salvador, A.; De La Guardia, M.; Berenguer, V.; *Talanta* **1983**, 30, 986.
95. Berndt, H.; Schaldach, G.; Kagler, S.H.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1996**, 335, 37.
96. Aucelio, R.Q.; Curtius, A.J.; *Analyst* **2000**, 125, 1673.
97. Burguera, J.L.; Burguera, M.; Antón, R.E.; Salager, J.L.; Arandia, M.A.; Rondón, C.; Carrero, P.; de Pena, Y.P.; Brunetto, R.; Gallignami, M.; *Talanta* **2005**, 68, 179.
98. Parker, P. M.; *Detergents: Webster's Facts and Phrases*, Inc. Icon Group International, **2008**.

99. Ficha de segurança do propanol, <http://www.makeni.com.br/Portals/Makeni/prod/fispq/N-propanol-ok-317.pdf>, site acessado em dezembro de 2009.

100. de la Guardia, M.; Sanchez, M.J.; *At. Spectrosc.* **1982**, 3, 36.

101. <http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3040a.pdf>, site acessado em maio de 2010.

102. Reyes, M. N.; Campos, R. C. C.; *Spectrochim. Acta, Part B* **2005**, 60, 615.

103. Molinero, A. L.; Castillo, J. R.; *Anal. Lett.* **1998**, 31, 903.

104. DOQ – CGCRE – 008 – Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos, INMETRO, **2007**.