

**Universidade Federal de Juiz de Fora**  
**Instituto de Ciências Exatas - Departamento de Química**  
**Programa de Pós-Graduação em Química**

**Jefferson Willian Martins**

**DETERMINAÇÃO DE Al, Cr, Fe, Mn, Pb E Zn EM AMOSTRAS DE  
ÓLEO LUBRIFICANTE AUTOMOTIVO USADO POR  
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA APÓS EXTRAÇÃO  
POR QUEBRA DE EMULSÃO**

Juiz de Fora  
2019

Jefferson Willian Martins

**DETERMINAÇÃO DE Al, Cr, Fe, Mn, Pb E Zn EM AMOSTRAS DE  
ÓLEO LUBRIFICANTE AUTOMOTIVO USADO POR  
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA APÓS EXTRAÇÃO  
POR QUEBRA DE EMULSÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Júlio César José da Silva

Juiz de Fora

2019



Dedico este trabalho aos meus pais, Maria da Penha  
e Gabriel, à minha avó Sebastiana e aos meus  
sobrinhos Maria Júlia, Davi e Bernardo

“Levantai, ó portas, as vossas cabeças, levantai-vos, ó entradas eternas, e entrará o Rei da Glória. Quem é este Rei da Glória? O Senhor dos Exércitos, ele é o Rei da Glória (Selá).”

Salmos 24:9,10

“A real diferença entre nós e os chimpanzés é a cola misteriosa que permite que milhões de seres humanos cooperem de forma efetiva. Esta cola misteriosa é feita de histórias, não de genes.”

Yuval Noah Harari

## AGRADECIMENTOS

À Deus, por estar em meu coração em todos os momentos e por me dar a Vida ao derramar o seu coração por nós na cruz.

À minha família, em especial aos meus pais Gabriel e Maria da Penha, e meus irmãos Júlio e Márcia por estarem sempre ao meu lado e por todo apoio e suporte durante minha vida, especialmente no que diz respeito à minha formação acadêmica.

Aos meus sobrinhos Davi, Maria Júlia e Bernardo por alegrarem meu coração todas as vezes que estão por perto.

Às minhas primas Michele e Flávia pela amizade, companhia e por me trazerem para mais perto de Jesus.

À minha prima Gislayne, por me incentivar a estudar e a ler quando ninguém o fazia, e por todas as conversas maravilhosas que só tenho com você.

À minha amiga Mariana por me estar sempre a me apoiar, e por saber que sempre poderei contar com seu suporte e amizade.

Aos amigos Ramon, Alyne, Hadassa, Greg (e a família toda) pelas orações e por me ensinarem mais da Bíblia e do amor de Deus.

Aos amigos do Grupo Baccan de Química Analítica (Ágatha, Ângela, Antonio, Felipe, Fernanda, Jemima, Joseane, Náira, Oliveira, Paola e Thalles) e do Laboratório NUPIS (Bruno, Davi, Fausto, Gustavo, Guilherme, Lucas e Taimara) pela ajuda, suporte e amizade.

Aos amigos de graduação Gabriel, Camille, Caroline, Eduarda, Giovana, Isabel, Moyra, Pâmela e Tamires.

Ao meu orientador, Professor Dr. Júlio César por toda orientação, paciência e ajuda durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores Rafael e Líliam por auxiliarem nos trabalhos desenvolvidos no Grupo Baccan de Química Analítica.

Aos professores Marcone e Denise pelos ensinamentos transmitidos nas disciplinas da pós-graduação.

À Universidade Federal de Juiz de Fora por acolher seus estudantes e professores, sendo nossa segunda casa durante os anos de nossa formação.

À CAPES, FAPEMIG, Rede Mineira de Química e CNPq pelo apoio financeiro.

## RESUMO

A presença de espécies metálicas em amostras de óleo lubrificante usado (OL) automotivo é um importante indicador do nível de desgaste sofrido por motores, e pode também atuar como fonte de contaminação ambiental através do sistema de exaustão veicular. Logo, neste trabalho foram otimizados dois métodos de preparo de amostra para determinação de Al, Cr, Fe, Mn, Pb e Zn em amostras de OL usado por espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS). O primeiro método consistiu na digestão ácida das amostras em chapa de aquecimento, utilizando  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  como agentes oxidantes, onde a precisão do método mostrou-se adequada com valores de RSD inferiores a 10%, e a recuperação dos analitos variou de 81,7 a 109,1 %. Porém, este método de digestão apresentou limites de quantificação elevados sendo de  $33,3 \text{ mgKg}^{-1}$  (Al),  $16,0 \text{ mgKg}^{-1}$  (Cr),  $8,3 \text{ mgKg}^{-1}$  (Fe),  $6,7 \text{ mgKg}^{-1}$  (Mn),  $37,2 \text{ mgKg}^{-1}$  (Pb) e  $3,8 \text{ mgKg}^{-1}$  (Zn), não sendo possível a determinação por F AAS de Al, Cr, Mn e Pb nas amostras utilizando este método. O segundo método consistiu na extração dos analitos por quebra de emulsão (EPQE) que ocorre com a quebra da emulsão óleo-água gerada pela agitação da amostra de OL com uma solução ácida de Triton X-114 (solução extratora). Os parâmetros otimizados na EPQE foram: a composição e volume da solução extratora, o procedimento da quebra de emulsão, o tempo de agitação e o solvente orgânico usado a fim de diminuir a viscosidade do óleo. Os melhores resultados obtidos foram: 1,5 mL de solução extratora (6,0 % m/v de Triton X-114,  $2,1 \text{ molL}^{-1}$  de  $\text{HNO}_3$ ), quebra da emulsão por aquecimento a  $80^\circ\text{C}$ , 1,0 minuto de agitação e n-hexano como solvente orgânico. Os limites de quantificação do método de EPQE foram de  $0,700 \text{ mg Kg}^{-1}$  (Al),  $0,351 \text{ mg Kg}^{-1}$  (Cr),  $0,499 \text{ mg Kg}^{-1}$  (Fe),  $0,102 \text{ mg Kg}^{-1}$  (Mn),  $0,227 \text{ mg Kg}^{-1}$  (Pb) e  $0,038 \text{ mg Kg}^{-1}$  (Zn), sendo então um método mais adequado para determinação destes analitos nas amostras de OL por F AAS. O método de EPQE foi aplicado em quatro amostras, onde o teor dos analitos seguiu a ordem  $\text{Zn} > \text{Fe} > \text{Al} > \text{Mn} > \text{Pb} > \text{Cr}$ . Esta tendência similar na ordem de concentração dos analitos nas diferentes amostras evidencia que o acúmulo destas espécies no OL pode ser proveniente dos mesmos tipos de ligas metálicas utilizadas nos motores veiculares.

**Palavras-chave:** Óleo lubrificante usado. Metais de desgaste. Extração por quebra de emulsão. Espectrometria de absorção atômica com chama.

## ABSTRACT

The presence of metallic species in used lubricating oil (LO) is an important indicator of the wearing process undergone by engines, and can lead to environmental contamination through vehicle exhaust system. Therefore, in this work two methods of sample preparation for the determination of Al, Cr, Fe, Mn, Pb and Zn in used LO samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry (F AAS) were described. The first method is the acid digestion of samples on hot plate, using  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  as oxidizing agents, where the accuracy of the method represented by RSD values is minor than 10%, and the recovery test of the analytes ranged from 81.7 to 109.1%. However, the limits of quantification for this method were  $33.3 \text{ mgKg}^{-1}$  (Al),  $16.0 \text{ mgKg}^{-1}$  (Cr),  $8.3 \text{ mgKg}^{-1}$  (Fe),  $6.7 \text{ mgKg}^{-1}$  (Mn),  $37.2 \text{ mgKg}^{-1}$  (Pb) and  $3.8 \text{ mgKg}^{-1}$  (Zn), which makes this method not suitable for the determination of Al, Cr, Mn and Pb by F AAS on used LO samples. The second method was the extraction of the analytes by emulsion breaking (EBE), which consisted in breaking the water-in-oil emulsion formed when mixing the sample with an acid solution of Triton X-114 (extraction solution). The parameters optimized for the EBE process were: the composition and volume of the extraction solution, the emulsion breaking process, the agitation time and the use of an organic solvent that is used to decrease sample viscosity. The results obtained were: 1.5 mL of extraction solution (6.0% w/v Triton X-114,  $2.1 \text{ molL}^{-1}$   $\text{HNO}_3$ ), emulsion breaking by heating at  $80^\circ\text{C}$ , 1.0 minute stirring and n-hexane as the organic solvent. The limits of quantification found for the EBE method were  $0.700 \text{ mgkg}^{-1}$  (Al),  $0.351 \text{ mgkg}^{-1}$  (Cr),  $0.499 \text{ mgkg}^{-1}$  (Fe),  $0.102 \text{ mgkg}^{-1}$  (Mn),  $0.227 \text{ mg kg}^{-1}$  (Pb) and  $0.038 \text{ mgKg}^{-1}$  (Zn). The method was applied to four different samples, where the content of the analytes followed the order  $\text{Zn} > \text{Fe} > \text{Al} > \text{Mn} > \text{Pb} > \text{Cr}$ . The similar tendency found for the analytes concentration on the different samples can indicate that the accumulation of those metallic species in LO samples comes from the same kind of metal alloys used in car engines.

**Keywords:** Lubricating oil. Wear metals. Emulsion breaking extraction. Atomic absorption spectrometry.



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AP	Curva de Adição de Padrão
ANOVA	Análise de Variâncias
C <sub>0</sub>	Concentração Característica
CPE	Extração em Ponto Nuvem, do inglês <i>Cloud Point Extraction</i>
d	Densidade
DA	Digestão Ácida
EPQE	Extração por Quebra de Emulsão
<i>Et.al.</i>	E Colaboradores, do Latim <i>Et Alii</i>
F AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Chama, do inglês <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>
GF AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite, do inglês <i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i>
GL	Graus de Liberdade
IBGE	Instituto Brasileiro De Geografia e Estatística
ICP OES	Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy</i>
ICP MS	Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamete acoplado, do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MPA	Material Particulado Atmosférico
Min.	Minutos
n	Número de Replicatas Autênticas
OL	Óleo Lubrificante
pH	Potencial Hidrogeniônico
R <sup>2</sup>	Coefficiente de Correlação
rpm	Rotações por Minuto
UV-Vis	Ultravioleta-visível
UFJF	Universidade Federal de Juiz de Fora
XRF	Fluorescência de Raio-X, do inglês <i>X-ray Fluorescence</i>
ZDDP	Ditiofosfato de Zinco, do inglês <i>Zinc Dithiophosphate</i>

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 -	Cálculo da média de n medidas.....	39
Equação 2 -	Cálculo do desvio padrão (SD) de n medidas.....	39
Equação 3 -	Cálculo do desvio padrão relativo (RSD) de n medidas.....	39
Equação 4 -	Cálculo da Concentração Característica ( $c_0$ ).....	39
Equação 5 -	Cálculo do Limite de Detecção (LD).....	39
Equação 6 -	Cálculo do Limite de Quantificação (LQ).....	39
Equação 7 -	Cálculo de Densidade.....	47

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	A) Derramamento de óleo lubrificante em rodovia causado por acidente de ônibus no Distrito Federal. B) MPA sendo expelido de um veículo na região metropolitana de Belém do Pará.....	22
Figura 2 -	Trabalhador mecânico com a pele em contato direto com OL usado.....	29
Figura 3 -	Aspecto visual de duas amostras obtidas. Amostra de OL novo (amostra amarela a esquerda, OL <sub>3</sub> ) e de OL usado (amostra preta a direita, OL <sub>2</sub> ).....	32
Figura 4 -	Esquema do procedimento adotado para análise de OL com digestão ácida em chapa de aquecimento e determinação por F AAS.....	34
Figura 5 -	Esquema do procedimento adotado para análise de OL com extração dos analitos por quebra de emulsão e determinação por F AAS.....	36
Figura 6 -	Resultado da queima da Amostra Mix em forno Mufla.....	42
Figura 7 -	A) Esquema adotado para o Método 1 de digestão indicando o volume total de reagentes utilizados. B) Aspecto da amostra após a primeira etapa do processo de digestão (ataque ácido com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....	44
Figura 8 -	Resultado final de uma digestão, pelo primeiro método, contendo três replicatas autênticas e um branco de digestão (frasco da direita).....	45
Figura 9 -	A) Esquema adotado para o Método 2 de digestão indicando o volume total de reagentes utilizados) B) Resultado final de uma digestão pelo Método 2, contendo três replicatas autênticas e um branco de digestão (frasco da direita).....	46
Figura 10 -	Comparação das curvas analíticas e curvas de adição de padrão para Ag, Al, Cr, Fe, Mn e Zn.....	51
Figura 11 -	Ilustração do processo de formação e quebra da emulsão durante a de extração dos analitos em amostras de OL por EPQE, onde ao final é formado um sistema trifásico com o OL e solvente na fase superior, a fase micelar rica em surfactante sendo a fase intermediária, e a fase inferior sendo a solução aquosa contendo os analitos extraídos que serão determinados por F AAS.....	55

Figura 12 -	A) Resultado do processo de extração na Amostra Mix após a quebra da emulsão promovida por aquecimento a 80°C por 30 minutos (1,50 mL de n-hexano, 1,50 mL de solução extratora em meio de 3 % m/v Triton X-114 e 2,1 molL <sup>-1</sup> de HNO <sub>3</sub> ). A Fase 1 é o sobrenadante contendo o OL, Fase 2 é a fase intermediária contendo as micelas do surfactante e a Fase 3 é a fase aquosa que contém os analitos extraídos B) Fase 2 constituída de micelas do surfactante Triton X-114 obtida no ensaio do branco do método, apresentada em um vidro de relógio.....	56
Figura 13 -	Efeito da concentração de Triton X-114 na extração dos analitos nas amostras de OL (1,50 mL de n-hexano, 1,50 mL de solução extratora em meio de HNO <sub>3</sub> 4,3 molL <sup>-1</sup> , 30 minutos de centrifugação a 3000rpm).....	57
Figura 14 -	Resultado da extração dos analitos por quebra de emulsão utilizando-se 0; 1,1; 2,1; 4,3; 6,4 e 8,5 molL <sup>-1</sup> de HNO <sub>3</sub> , respectivamente da esquerda para direita.....	58
Figura 15 -	Efeito da concentração de HNO <sub>3</sub> na extração dos analitos nas amostras de OL (1,50 mL de n-hexano, 1,50 mL de solução extratora em meio de 3,0 % m/v Triton X-114, 30 minutos de centrifugação a 3000rpm).....	58
Figura 16 -	Efeito do processo de separação das fases na extração dos analitos nas amostras de OL promovido por centrifugação a 3000 rpm por 30 minutos e aquecimento a 70 e 80°C por 30 minutos (1,50 mL de n-hexano, 1,50 mL de solução extratora em meio de 3,0 % m/v Triton X-114 e 2,1 molL <sup>-1</sup> de HNO <sub>3</sub> ).....	59
Figura 17 -	Diferença no aspecto visual da EPQE da Amostra Mix utilizando 1,50 mL de n-hexano, 1,50 mL de solução extratora em meio de 3,0 % m/v Triton X-114 e 2,1 molL <sup>-1</sup> de HNO <sub>3</sub> , com quebra de emulsão promovida por aquecimento a 80°C por 30 minutos (amostra amarelada da esquerda), e por centrifugação a 3000 rpm por 30 minutos (amostra amarronzada da direita).....	60
Figura 18 -	Efeito do tempo de agitação na extração dos analitos nas amostras de OL (1,50 mL de n-hexano, 1,50 mL de solução extratora em meio de 3,0 % m/v Triton X-114 e 2,1 molL <sup>-1</sup> de HNO <sub>3</sub> ).....	62

Figura 19 -	Efeito do volume de solução extratora na extração dos analitos nas amostras de OL (1,50 mL de n-hexano, solução extratora em meio de 3 % m/v Triton X-114 e 2,1 molL <sup>-1</sup> de HNO <sub>3</sub> ).....	63
Figura 20 -	Efeito do solvente orgânico na extração dos analitos nas amostras de OL (1,50 mL do respectivo solvente orgânico, 1,50 mL de solução extratora em meio de 3 % m/v Triton X-114 e 2,1 molL <sup>-1</sup> de HNO <sub>3</sub> ).....	64
Figura 21 -	Comparação da curva externa por sobreposição de matriz (azul) e curva de adição de padrão (laranja) de Fe, Mn, Pb e Zn, referente ao procedimento de EPQE e determinação por F AAS.....	67
Figura 22 -	Extração primária e extração secundária (1,50 mL de n-hexano, 1,50 mL de solução extratora em meio de 3 % m/v Triton X-114 e 2,1 molL <sup>-1</sup> de HNO <sub>3</sub> ).....	71
Figura 23 -	A) Estrutura molecular do composto 1,10-fenantrolina (também conhecida como orto-fenantrolina ou o-fenantrolina), utilizado na determinação espectrofotométrica de Fe (II). B) Complexo formado por íons Fe (II) com o-fenantrolina.....	76
Figura 24 -	Espectro de absorvância na região do UV-Vis (200 a 1100 nm) de uma solução de Triton X-114 a 0,04 % m/v em meio de HCl 2,5 % m/v.....	77
Figura 25 -	Comparação entre as curvas analíticas de Fe(II) em meio aquoso, e em meio de Triton X-114 0,01 % m/v, analisadas por espectrometria de absorção UV-Vis com absorvância medida em 511nm. Ambas as curvas estão com pH ajustado para 5,60 em meio de tampão ácido acético/acetato 2,0 molL <sup>-1</sup> .....	78
Figura 26 -	Espectro de absorvância na região de 300-700nm A) de uma solução de Fe(III) a 40,0 µmolL <sup>-1</sup> , contendo o-fenantrolina a 3,0 % m/v, e pH = 5,60, representada pelo espectro amarelo. B) Solução contendo Fe(III) a 40,0 µmolL <sup>-1</sup> , Fe(II) a 40,0 µmolL <sup>-1</sup> , o-fenantrolina a 3,0 % m/v, e pH = 5,60, representado pelo espectro azul. Em ambas as soluções foi adicionado 1 mL de uma solução tampão de ácido Acético e Acetato a 2,0 molL <sup>-1</sup> , e tiveram seu pH ajustado com NaOH ou HCl para 5,6.....	81
Figura 27 -	Comparação da extração de Fe por EPQE, usando HCl e HNO <sub>3</sub> .....	82

## LISTA DE REAÇÕES

Reação 1 - Equilíbrio de oxi-redução das espécies Fe(II)/Fe(III).....	75
Reação 2 - Equilíbrio de oxi-redução das espécies Cr(III)/Cr(VI).....	75
Reação 3 - Equilíbrio de oxi-redução das espécies HNO <sub>3</sub> /NO.....	76
Reação 4 - Equilíbrio de oxi-redução das espécies HNO <sub>3</sub> /HNO <sub>2</sub> .....	76
Reação 5 - Equilíbrio de oxi-redução das espécies HNO <sub>3</sub> /N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	76

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Tipos de desgaste associados com a presença de algumas espécies metálicas em amostras de OL ferroviário usado.....	21
Tabela 2 -	Massa de cada amostra individual utilizada para a confecção da “Amostra Mix”.....	32
Tabela 3 -	Parâmetros instrumentais do F AAS usados durante as análises deste trabalho.....	33
Tabela 4 -	Cálculo das densidades das soluções digeridas (temperatura de 23°C).....	47
Tabela 5 -	Testes de Shapiro-Wilk, Cochran e Análise de Variância a 95% de confiança para as curvas analíticas em meio de 2% m/v HNO <sub>3</sub> e 3% m/v H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . $W_{\text{tab}} = 0,892$ ; $C_{\text{tab}} = 0,684$ ; $F_{(\text{falta de ajuste})\text{tab}} = 3,26$ ( $GL_1 = 4$ , $GL_2 = 12$ ); $F_{(\text{significância do modelo})\text{tab}} = 4,49$ ( $GL_1 = 1$ , $GL_2 = 16$ ).....	49
Tabela 6 -	Resultado para a comparação das médias obtidas para as inclinações das curvas analíticas e curvas de adição de padrão para cada analito. Os testes estatísticos (Teste F e Teste <i>t</i> não pareado com variâncias agrupadas) foram realizados a 95% de confiança com $n = 3$ . $F_{\text{tab}} = 19,00$ ( $n_1 = 3$ , $n_2 = 3$ ); $t_{\text{tab}} = 2,776$ ( $n_1 = 3$ , $n_2 = 3$ ).....	50
Tabela 7 -	Resultado obtidos para a recuperação dos analitos após ensaios de adição e recuperação (média $\pm$ SD, com $n = 3$ ).....	52
Tabela 8 -	Valores das concentrações características, $C_0$ (mgL <sup>-1</sup> ).....	52
Tabela 9 -	Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) instrumentais e do método ( $n = 10$ ).....	53
Tabela 10 -	Comparação das médias obtidas nos ensaios de quebra de emulsão por aquecimento a 70 e 80°C. $F_{\text{tabelado}}: 19$ ( $n_1 = 3$ , $n_2 = 3$ ).....	61
Tabela 11 -	Testes de Shapiro-Wilk, Cochran e Análise de Variância a 95% de confiança para as curvas analíticas feitas na solução do branco de extração. $W_{\text{tab}} = 0,892$ ; $C_{\text{tab}} = 0,684$ ; $F_{(\text{falta de ajuste})\text{tab}} = 3,26$ ( $GL_1 = 4$ , $GL_2 = 12$ ); $F_{(\text{significância do modelo})\text{tab}} = 4,49$ ( $GL_1 = 1$ , $GL_2 = 16$ ).....	65

Tabela 12 - Resultado para a comparação das médias obtidas para as inclinações das curvas analíticas feitas utilizando a solução do branco de extração e curvas de adição de padrão para cada analito determinado por F AAS após EPQE. Os testes estatísticos (Teste F e Teste <i>t</i> não pareado com variâncias agrupadas) foram realizados a 95% de confiança com $n = 3$ . $F_{\text{tab}} = 19,00$ ( $n_1 = 3, n_2 = 3$ ).....	66
Tabela 13 - Valores das concentrações características, $C_0$ ( $\text{mgL}^{-1}$ ).....	68
Tabela 14 - Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) instrumentais e do método ( $n = 10$ ).....	69
Tabela 15 - Resultado do desvio padrão relativo para a extração por quebra de emulsão na Amostra Mix com $n = 9$ .....	70
Tabela 16 - Comparação entre os dois métodos de preparo de amostra desenvolvidos neste trabalho para a determinação de Al, Cr, Fe, Mn, Pb e Zn em amostras de OL por F AAS.....	72
Tabela 17 - Resultados obtidos para a determinação de Al, Cr, Mn e Pb após a extração por quebra de emulsão (EPQE) e após digestão ácida (DA). Resultados expressos em $\text{mg Kg}^{-1}$ (média $\pm$ desvio padrão, $n = 3$ ).....	73
Tabela 18 - Resultados obtidos para a determinação de Fe e Zn após a extração por quebra de emulsão (EPQE) e após digestão ácida (DA). Resultados expressos em $\text{mg Kg}^{-1}$ (média $\pm$ desvio padrão, $n = 3$ ).....	73
Tabela 19 - Resultado para a comparação das médias obtidas para as inclinações das curvas analíticas de Fe(II) em meio aquoso e em meio de Triton X-114 0,01 % m/v. Os testes estatísticos (Teste F e Teste <i>t</i> ) foram realizados a 95% de confiança com $n = 3$ . $F_{\text{tab}} = 19,00$ ( $n_1 = 3, n_2 = 3$ ); $t_{\text{tab}} = 2,92$ .....	79
Tabela 20 - Testes de Shapiro-Wilk, Cochran e Análise de Variância a 95% de confiança para a curva analítica de Fe(II)-ofenentrolina, em pH = 5,60. $W_{\text{tab}} = 0,892$ ; $C_{\text{tab}} = 0,684$ ; $F_{(\text{falta de ajuste})\text{tab}} = 3,26$ ( $GL_1 = 4, GL_2 = 12$ ); $F_{(\text{significância do modelo})\text{tab}} = 4,49$ ( $GL_1 = 1, GL_2 = 16$ ).....	80



## SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	19
1.1	ÓLEOS LUBRIFICANTES.....	19
1.2	METAIS DE DESGASTE.....	20
1.3	IMPACTOS AMBIENTAIS DOS ÓLEOS LUBRIFICANTES.....	21
1.4	DETERMINAÇÃO DE ESPÉCIES METÁLICAS EM AMOSTRAS DE ÓLEO LUBRIFICANTE.....	23
1.5	ESTUDO SOBRE A PRESENÇA DE Cr(III) E Cr(VI) EXTRAÍDOS DAS AMOSTRAS DE OL VEICULAR.....	25
2	<b>JUSTIFICATIVA</b> .....	28
3	<b>OBJETIVOS</b> .....	30
3.1	OBJETIVO GERAL.....	30
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	30
4	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	31
4.1	INSTRUMENTAÇÃO.....	31
4.2	MATERIAIS E REAGENTES.....	31
4.3	OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS.....	31
4.4	OTIMIZAÇÃO INSTRUMENTAL DO ESPECTRÔMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA MODO CHAMA (F AAS) .....	32
4.5	DETERMINAÇÃO DOS TEORES TOTAIS DE Ag, Al, Cr, Fe, Mn, Pb E Zn EM AMOSTRAS DE OL USADO.....	33
4.6	EXTRAÇÃO DE Al, Cr, Fe, Mn, Pb E Zn EM AMOSTRAS DE OL USADO POR QUEBRA DE EMULSÃO.....	35
4.7	DETERMINAÇÃO DE Fe(II)/Fe(III) E Cr(III)/Cr(VI) NAS AMOSTRAS DE OL.....	36
4.8	FIGURAS DE MÉRITO.....	39
4.9	DESCARTE E RESÍDUOS.....	40
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	41
5.1	DETERMINAÇÃO DOS TEORES TOTAIS DE Ag, Al, Cr, Fe, Mn, Pb E Zn EM AMOSTRAS DE OL USADO.....	41

5.1.1	Avaliação do método de digestão ácida das amostras de OL.....	41
5.1.2	Calibração Instrumental para Avaliação dos Teores Totais.....	48
5.1.3	Figuras de mérito referentes ao Método 2 de digestão ácida.....	49
5.2	EXTRAÇÃO DE Al, Cr, Fe, Mn, Pb E Zn EM AMOSTRAS DE OL USADO POR QUEBRA DE EMULSÃO (EPQE).....	53
5.2.1	Otimização dos parâmetros da Extração.....	53
5.2.1.1	<i>Influência da concentração do surfactante.....</i>	56
5.2.1.2	<i>Influência da concentração do ácido nítrico. ....</i>	57
5.2.1.3	<i>Influência do processo de quebra de emulsão, do volume de solução extratora e do solvente orgânico.....</i>	59
5.2.2	Calibração Instrumental para Determinação dos Analitos Extraídos e Figuras de Mérito da Extração por Quebra de Emulsão. ....	64
5.2.3	Aplicação do Método Otimizado no Conjunto de Amostras Obtidas.....	71
5.3	ESTUDO SOBRE A PRESENÇA DE Cr(III) E Cr(VI) NAS AMOSTRA DE OL USADO.....	75
5.3.1	Estudo Sobre a Presença de Fe(II) e Fe(III) nas Amostras de OL.....	75
6	<b>CONCLUSÕES.....</b>	84
7	<b>PERSPECTIVAS FUTURAS.....</b>	86
	Referências Bibliográficas.....	87
	Anexo A – Resultados dos Sinais Analíticos Normalizados Obtidos na Otimização do Processo de Extração.....	96
	Anexo B – Atividades Acadêmicas Realizadas Durante o Período de Mestrado, 2017 – 2019.....	100

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. ÓLEOS LUBRIFICANTES

A lubrificação é um processo necessário quando o atrito gerado entre duas superfícies rígidas que se encontram em mútuo contato e em movimento relativo é prejudicial, gerando efeitos negativos sobre ambas as superfícies, além de ocasionar até um terço da perda da energia gerada pelo movimento das superfícies. O processo de lubrificação acontece através da eliminação do contato direto entre as superfícies sólidas, que se torna possível ao se introduzir uma fina película de material fluido, proveniente de substâncias denominadas lubrificantes. Esta película permite a transformação do atrito entre duas superfícies sólidas em atrito entre as superfícies sólidas e o material fluido. Uma vez que as superfícies rígidas não estão em contato mútuo, o desgaste pode ser reduzido ou até mesmo eliminado (RUDENKO & BANDYOPADHYAY, 2013; ROUSSO, 1990).

Diversas substâncias líquidas podem atuar como lubrificante. Entretanto, cada substância terá seu desempenho como lubrificante variando de acordo com suas características físico-químicas. Para que alguma substância líquida possa operar como um bom lubrificante, algumas características devem ser observadas, como por exemplo, sua capacidade de formação da película fluida com espessura adequada para separar as superfícies sólidas, possuir a capacidade de absorver choques mecânicos advindos de operações externas ao sistema em lubrificação, e ter boa aderência às superfícies que se deseja lubrificar (AHMED & NASSAR, 2011; ROUSSO, 1990).

As substâncias líquidas mais comumente usadas como lubrificantes são classificadas como óleos minerais, óleos sintéticos e óleos graxos. Os óleos minerais são aqueles obtidos a partir do petróleo e, portanto, suas características estão intrinsecamente relacionadas à natureza do petróleo (*crude oil*) utilizado em sua fabricação. Entre os lubrificantes líquidos, os óleos minerais são os mais importantes para a lubrificação industrial. Já os óleos sintéticos, obtidos por síntese química, surgiram devido à enorme demanda oriunda principalmente das necessidades industriais e militares por óleos mais resistentes a determinadas condições. Os óleos graxos, por sua vez, são óleos de origens animal e vegetal e foram os primeiros tipos de lubrificantes líquidos a serem empregados. Porém, apesar destes óleos possuírem boa adesão a superfícies metálicas, eles possuem uma baixa resistência à oxidação, tornando-se rapidamente rançosos. Os óleos graxos podem ser adicionados aos óleos minerais podendo constituir de 1 a 30% em massa da mistura, e

com isso dão origem aos chamados óleos compostos (CARRETEIRO & MOURA, 1998). Além de lubrificantes líquidos, existem também lubrificantes gasosos e sólidos, tais como os gases N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, He e o próprio ar, que são utilizados em rolamentos aerodinâmicos, e os lubrificantes sólidos a base de grafite possuem camadas que podem deslizar umas sobre as outras, diminuindo a fricção, o atrito e o desgaste das superfícies a serem lubrificadas (AHMED *et al.*, 2013).

Usualmente, aos OL comercializados são adicionados aditivos, que são compostos químicos sintéticos, para melhorarem a performance de atuação do OL durante o seu uso. Um dos aditivos mais comumente utilizado é o composto Ditiofosfato de Zinco (ZDDP), que inicialmente era usado como antioxidante, mas atualmente é usado como um agente anti-desgaste e inibidor de corrosão. Além do ZDDP, existem diversos aditivos que contem espécies metálicas em sua estrutura, como molibdênio, cobre e terras raras. Alguns aditivos atuam como agentes dispersantes e detergentes, para evitar a formação de gomosidades e dispersar os produtos de combustão que podem ser gerados durante o uso do OL em motores a gasolina e diesel, além dos aditivos antiespumantes, beneficiadores de viscosidade, dentre outros. (NASSAR *et al.*, 2015; SUAREZ *et al.*, 2010).

## 1.2. METAIS DE DESGASTE

O desgaste de motores, rolamentos e engrenagens pode ser entendido como o processo de remoção de material constituinte da superfície metálica, onde tal remoção pode ser promovida por processos químicos e/ou mecânicos (YILMAZ *et al.*, 2013). Apesar da razão principal do processo de lubrificação seja diminuir o atrito entre superfícies sólidas, percebe-se que uma de suas finalidades é também a diminuição do desgaste, e conseqüentemente a diminuição da necessidade de manutenção e troca de peças dos motores (CARRETEIRO & MOURA, 1998).

A presença de certas espécies metálicas no óleo lubrificante (OL) veicular usado pode servir como um indicador do desgaste sofrido pelos rolamentos e engrenagens de um motor, uma vez que havendo o desgaste, as partículas do material constituinte das peças irão se acumular no OL (AUCÉLIO *et al.*, 2007; YAROSHCHYK *et al.*, 2005; CARRETEIRO & MOURA, 1998). Portanto, a determinação pontual de metais de desgaste nos óleos lubrificantes usados, assim como o monitoramento de seus teores demonstram ser importantes para garantir uma manutenção apropriada e o bom funcionamento de motores, mancais, e as demais peças constituintes do sistema em lubrificação. A Tabela 1 apresenta alguns dos tipos de desgastes mecânicos, que

podem ser associados à presença de determinadas espécies metálicas no OL utilizado em um sistema de motores ferroviários.

Tabela 1 - Tipos de desgaste associados com a presença de algumas espécies metálicas em amostras de OL ferroviário usado

Tipo de Desgaste	Metais Presentes no Óleo Lubrificante
Desgaste em anéis, paredes de cilindros, camisas de motor e engrenagens	Fe
Desgaste em Mancais	Ag, Cr, Cu, Pb e Sn
Desgaste de Pistões	Al
Desgaste de Radiadores	Cu
Outros tipos de Desgaste	Zn e Mn

Fonte: Adaptada de CARRETEIRO & MOURA, 1998; YAROSHCHYK *et al.*, 2005.

Segundo reportado por CARRETEIRO & MOURA (1998), análises de OLs usados de um sistema ferroviário puderam ser utilizadas como um indicador da necessidade de reparo no sistema mecânico. Foi descrito que para concentrações de Fe no referido OL acima de 50 mgL<sup>-1</sup> foi preciso verificar as condições dos anéis dos motores, concentrações de Ag acima de 5 mgL<sup>-1</sup> e de Cr acima de 100 mgL<sup>-1</sup> teve-se que verificar o estado dos mancais. Portanto, a análise pontual de metais de desgaste nos óleos lubrificante usados, assim como o monitoramento de seus teores, demonstrou ser importante para a adequada manutenção e bom funcionamento de motores, mancais, e as demais peças constituintes do sistema.

### 1.3. IMPACTOS AMBIENTAIS DOS ÓLEOS LUBRIFICANTES

O monitoramento das características e composição química dos OLs novos e usados é importante não apenas para garantir o bom funcionamento de motores e engrenagens, mas também para a diminuição dos impactos ambientais gerados devido à sua ampla utilização. Cerca de um terço dos OLs utilizados em automóveis é perdido durante o uso, e parte dessa perda acontece na superfície da pavimentação de rodovias, estradas e estacionamentos. Esse OL perdido é então removido da pavimentação por precipitação atmosférica (água de chuva), ou pela limpeza de vias públicas, onde em perímetros urbanos, a água contendo o OL é captada pela rede

de esgoto, e em perímetros rurais o OL é carregado pela água até atingir o solo adjacente às estradas, águas superficiais e lençóis freáticos (VAZQUEZ-DUHALT, 1989).

Ainda no contexto automotivo, existe uma relação entre o OL utilizado em motores a gasolina e diesel, e a emissão de material particulado atmosférico (MPA) pelo sistema de exaustão veicular (DALLMANN *et al.*, 2014; BRANDENBERGERA *et al.*, 2005). Segundo reportado por PIRJOLA *et al.* (2015) essa relação é intrínseca à natureza dos aditivos presentes nos óleos (como por exemplo aditivos que contenham Ca, Mg, P, S e Zn), assim como do conteúdo metálico encontrado nos mesmos (metais de desgaste). Além disso, é reportado também que o uso de diferentes tipos de OLs em motores à gasolina pode acarretar em uma diferença de 20 a 97% na emissão de partículas, dependendo do modo como o veículo é conduzido (Figura 1). Assim sendo, mantendo-se o padrão de qualidade do OL, a emissão de MPA pode ser consideravelmente reduzida, trazendo por consequência uma melhoria na qualidade do ar em regiões urbanas, onde o fluxo de veículos é mais intenso, uma vez que a exposição crônica ao MPA proveniente de exaustão veicular apresenta riscos à saúde (MOHR *et al.*, 2017; DALLMANN *et al.*, 2014; PIRJOLA *et al.*, 2015).

Figura 1 - A) Derramamento de óleo lubrificante em rodovia causado por acidente de ônibus no Distrito Federal. B) MPA sendo expelido de um veículo na região metropolitana de Belém do Pará.



Fonte: Portal de Notícias G1.

Elementos tais como alumínio (Al), prata (Ag), cromo (Cr), ferro (Fe), manganês (Mn), chumbo (Pb) e zinco (Zn) são alguns dos metais de desgaste que estão presentes nos OLs usados (YAROSHCHYK *et al.*, 2005), e que podem ser encontrados em amostras de material particulado atmosférico (ARAUJO *et al.*, 2013; YADAV *et al.*, 2016). Por isso, o monitoramento

dos teores dessas espécies metálicas em OL torna-se importante para a análise das condições de funcionamento dos motores veiculares, e também para a diminuição da emissão dessas espécies metálicas na forma de MPA (PIRJOLA *et al.*, 2015).

A preocupação da contaminação ambiental por metais de desgaste, tais como Pb e Cr, deve-se ao fato de que esses elementos apresentam elevada toxicidade ao ser humano e também a outros organismos. O Pb é um elemento altamente tóxico para o ser humano, além de ser um metal bioacumulativo, onde a principal forma de ingestão desse elemento é através dos sistemas respiratório e digestivo (PATRICK, 2006). O elemento Cr, por sua vez, possui dois estados de oxidação mais comuns,  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{6+}$ , onde as espécies de  $\text{Cr}^{3+}$  são consideradas micronutrientes e atuam no metabolismo da glicose e lipídeos em mamíferos. Já as espécies de  $\text{Cr}^{6+}$  apresentam características tóxicas, como a geração de problemas respiratórios oriundos da inalação de materiais que contenham cromo hexavalente (KOTAS & STASICKA, 2000).

#### 1.4. DETERMINAÇÃO DE ESPÉCIES METÁLICAS EM AMOSTRAS DE ÓLEO LUBRIFICANTE

Existem diversas técnicas analíticas estabelecidas para a determinação do teor de espécies metálicas em óleos, como por exemplo a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), espectrometria de absorção atômica com atomização em modo chama e forno de grafite (F AAS e GF AAS, respectivamente) e Fluorescência de Raios X (XRF), (BRUM *et al.*, 2018; MOTA *et al.*, 2017; YANG-MING *et al.*, 2015; LEITE *et al.*, 2015; MELLOA *et al.*, 2012; AUCÉLIO *et al.*, 2007; YAROSHCHYK *et al.*, 2005). Apesar da alta sensibilidade analítica, as técnicas de ICP OES, ICP-MS e XRF apresentam alto custo de instrumentação, levando a limitações quanto aos seus respectivos usos, e particularmente, a técnica de XRF apresenta dificuldades de se encontrar padrões para diferentes tipos de amostras, embora seja uma técnica não destrutiva (ALVES, 2016; BÉDARD *et al.*, 2010).

As técnicas F AAS e GF AAS são técnicas analíticas utilizadas para determinação de espécies metálicas e alguns não metais em baixas concentrações provenientes de diversos tipos de amostras, com sensibilidade adequada. Adicionalmente, a técnica de F AAS possui baixo custo de operação quando comparadas a outras técnicas espectroanalíticas, além de ser uma técnica de fácil operação e possuir exatidão e precisão adequadas para determinação de diversos analitos em

diferentes tipos de matrizes (GÓMEZ-NIETO *et al.*, 2017; LOURDES *et al.*, 2016; BÉDARD & LINGE, 2010). Porém, apesar de ter uma frequência analítica superior a GF AAS, a técnica de F AAS possui algumas limitações como, por exemplo, o alto consumo de amostra e limites de detecção (LD) na faixa de miligramas por litro na solução de leitura. Já a técnica GF AAS devido à sua alta sensibilidade possui LD na faixa de microgramas por litro, baixo consumo de amostra, e a possibilidade do uso de modificadores químicos para o tratamento térmico da amostra diretamente no tubo de grafite (MIMURA *et al.*, 2016; REIS, 2014; LOURDES *et al.*, 2016; WELZ *et al.*, 1999).

As técnicas de F AAS e GF AAS requerem em sua grande maioria uma etapa prévia de tratamento de amostra antes da realização da análise. Esta etapa pode envolver diversos processos físico-químicos, tais como diluição, digestão ácida, abertura de amostras e extrações (OLIVEIRA, 2013; PROIDAKOVA & VASILEVA, 2009). Neste contexto, diversos métodos de digestão ácida vêm sendo utilizados como preparo de amostra para análise de espécies metálicas em amostras de óleos, de forma a se obter resultados satisfatórios, porém com uso de quantidades expressivas de ácidos concentrados a altas temperaturas. Portanto, métodos alternativos de preparo de amostra visando menor consumo de reagentes e energia, além de uma maior segurança do analista vêm sendo investigados (YAMAR, 2010; COSTA *et al.*, 2005; BELLIDOMILLA *et al.*, 2002). Dentre estes, os métodos de extração tais como a micro extração em fluxo contínuo, extração por quebra de emulsão e a extração em ponto nuvem estão ganhando destaque na literatura como métodos de extração de metais em matrizes oleosas (CALDAS *et al.*, 2013; SOUZA *et al.*, 2004; BURGUEIRA *et al.*, 2000).

A extração por quebra de emulsão baseia-se na propriedade de soluções aquosas de surfactantes em meio ácido de formarem emulsões estáveis quando misturadas à amostras com alto teor de substâncias hidrofóbicas como solventes orgânicos e óleos. As emulsões podem ser do tipo água-em-óleo (W/O, *water-in-oil*) ou óleo-em-água (O/W, *oil-in-water*). Uma emulsão consiste em pequenas gotículas de uma substância dispersa em uma fase contínua (o óleo é a fase contínua em emulsões do tipo W/O, e a água é a fase contínua em emulsões do tipo O/W). Devido à alta dispersão destas gotículas pela fase contínua, a superfície de contato entre os dois meios aumenta consideravelmente, facilitando então a transferências de substâncias de uma fase para a outra. Após este processo, a emulsão gerada pode ser quebrada por dois diferentes processos, sendo eles a centrifugação que irá separar os dois diferentes meios devido à diferença



de densidade entre eles, e o processo de aquecimento, que irá favorecer a formação de um meio aquoso micelar rico em moléculas do surfactante, que irá, portanto, separar as fases entre os diferentes meios (BRUM *et al.*, 2018; LEITE *et al.*, 2018; CASSELLA *et al.*, 2010).

Logo, a extração de espécies metálicas em OL veicular por quebra de emulsão é uma estratégia factível, de alta frequência analítica e baixo custo operacional, quando comparada a outras formas de preparo de amostra, pois obtém-se informações sobre o teor de analitos em amostras de OL, podendo ser utilizada como ferramenta para verificar as condições de funcionamento de motores pelo monitoramento dos teores dos metais de desgaste que se acumulam no mesmo durante a utilização do veículo.

### 1.5. ESTUDO SOBRE A PRESENÇA DE Cr(III) E Cr(VI) EXTRAÍDOS DAS AMOSTRAS DE OL VEICULAR

Podem ser encontrados na literatura científica diversos trabalhos reportando os teores totais de Cr em amostras de OL veicular, e amostras semelhantes, como é relatado por Yang-Ming *et al.* (2015) em um estudo realizado em OL usado, onde foram encontrados teores de Cr nas amostras analisadas variando de 0,44 a 2,08 mgL<sup>-1</sup>. Leite *et al.* (2015), Pollidoro *et al.* (2008), e Carballo *et al.* (2013) descrevem em seus trabalhos concentrações de Cr variando de 1,02 a 8,46 µgg<sup>-1</sup>, 0,69 a 1,09 µgg<sup>-1</sup> e 1,55 a 5,21µgg<sup>-1</sup>, respectivamente. Existe uma grande diferença no teor de Cr entre os trabalhos relatados, pois as amostras são amostras de origens diferentes, lotes e diferente composição química original, mostrando a necessidade constante de monitoramento deste elemento neste tipo de amostra.

Além de ser encontrado nas amostras de OL, o cromo também pode ser encontrado em amostras de material particulado atmosférico e poeira ressuspendida, como mostra o trabalho de Zero *et al.* (2016) em que os teores de Cr em amostras de MPA são maiores na área urbana (maior fluxo de automóveis), do que na área rural de Sarajevo, capital da Bósnia e Herzegovina. Outro trabalho que reporta a presença de Cr foi realizado por Mimura *et al.* (2017), em que a amostra analisada de material particulado ressuspendido coletada na cidade de Juiz de Fora (Minas Gerais, Brasil), encontrando-se concentrações de cromo variando de 66,2 a 87,8 µgg<sup>-1</sup>.

Tendo em vista a ocorrência do Cromo em amostras de OL e MPAs, é necessário a obtenção de maiores informações sobre este elemento nas amostras em estudo, uma vez que a sua toxicidade depende da sua forma química (KOTAS & STASICKA, 2000). Neste contexto, a

literatura científica carece de estudos sobre as diferentes espécies químicas do cromo em amostras de OL, o que pode ser devido à complexidade envolvida em estudos de especiação química.

Diversos métodos vêm sendo desenvolvidos para realizar a especiação química do cromo em amostras de água, amostras alimentares e amostras ambientais. Dentre os métodos encontrados na literatura, podem ser citados os métodos de especiação por extração em fase sólida, coprecipitação, separação por troca iônica, métodos eletroquímicos, e métodos de separação como cromatografia líquida de alta eficiência e eletroforese capilar (THAKUR *et al.*, 2018; ANDRUCH *et al.*, 2003; GÁSPÁR *et al.*, 1996. WAI *et al.*, 1987).

Uma vez que a determinação do Cr será feita por técnicas espectrométricas, é preciso lançar mão de métodos de preparo de amostra que realizam a separação dos íons de Cr(III) e Cr(VI), pois as técnicas espectrométricas AAS, ICP OES e ICP-MS não fazem distinção entre diferentes configurações químicas de um mesmo átomo. Dentre os métodos descritos na literatura que atendem a este requisito, a técnica de extração em ponto nuvem (CPE, do inglês *cloud point extraction*) se destaca por sua facilidade e alta frequência analítica. Esta técnica pode realizar a separação dos íons Cr(III) e Cr(VI) de amostras aquosas, sendo possível então a especiação dos mesmos realizando a determinação por técnicas espectrométricas como a F AAS (GAO *et al.*, 2010). A extração em ponto nuvem é uma técnica que se baseia na propriedade de soluções aquosas de surfactantes em tornarem-se turvas quando o surfactante atinge sua concentração micelar crítica (CMC) alterando-se alguma característica do sistema, tais como a temperatura e/ou pressão. A turbidez é causada pela formação de diferentes fases na solução inicial, sendo uma fase aquosa micelar de pequeno volume e rica em surfactante, e uma fase aquosa pobre em surfactante. Diversos tipos de analitos podem ficar retidos na fase rica em surfactante, e podem, portanto, ser separados da matriz inicial por decantação ou centrifugação. O uso de surfactantes não iônicos como Triton X-100 e Triton X-114 vem ganhando destaque na literatura, pois ao se utilizar tais surfactantes, o ponto de turbidez, também chamado de ponto nuvem é atingido com o aumento da temperatura, ocorrendo a formação das micelas do surfactante (BEZERRA & FERREIRA, 2006).

Yildiz *et al.* (2011) desenvolveram um método adequado para especiação química de Cr(III) e Cr(VI) por CPE, com a utilização de Triton X-100 como surfactante e Dietilditiocarbamato de Sódio (NaDDTC) como complexante específico para Cr(III), em amostras de água com

determinação por F AAS. Zhu e colaboradores (2007) descreveram um estudo sobre especiação de Cr por CPE, utilizando Triton X-100 como surfactante e 8-Hidroxiquinolina (8HQ) como agente complexante específico para espécies de Cr(III), sendo possível realizar a separação das diferentes espécies de Cr, pois não foi observado a complexação dos íons Cr(VI) com o ligante utilizado, e o referido método foi aplicado em amostras de cigarro, com determinação por GF AAS.

Apesar da técnica de especiação por ponto nuvem ser uma alternativa viável e ambientalmente amigável, ela apresenta algumas desvantagens como a necessidade de ligantes que sejam específicos para a espécie química de interesse. Sabe-se, por exemplo, que o ligante NaDDTC possui elevada afinidade por íons de Hg, Cd, Ag, Cu, Ti, Pb, dentre outros. Por isso, em amostras complexas como amostras de OL usados, a utilização desse reagente pode não ser adequada (GAO *et al.*, 2010).

Como uma alternativa à técnica de CPE, a literatura reporta um método robusto e seletivo para a separação de íons Cr(III) e Cr(VI) de amostras aquosas. Este método descrito por Thakur e colaboradores (2018) baseia-se na co-precipitação de Cr(III) durante a precipitação controlada de Fe(III) na forma de Fe(OH)<sub>3</sub>. Segundo estudos reportados na literatura, íons de Cr(VI) não são precipitados na forma de óxidos ou hidróxidos como as espécies de Cr(III), sendo possível então realizar a separação de ambas as espécies da amostra original, gerando assim um estudo adequado de especiação química de Cr (THAKUR *et al.*, 2018; FRANCO *et al.*, 2008). Portanto, a propriedade das espécies de Cr(III) de co-precipitarem com Fe(III) na forma de hidróxidos pode ser usada de forma adequada para realizar um estudo de especiação de cromo extraído de amostras de OL.

## 2. JUSTIFICATIVA

Apesar de existirem na literatura diferentes métodos de preparo de amostra para determinação de espécies metálicas em amostras de OL, é sempre importante investigar novos métodos, ou aperfeiçoar os já existentes, a fim de se obter melhores resultados com uma maior frequência analítica e menor consumo de reagentes químicos e energia. Apesar da importância, seja econômica ou ambiental, da determinação de Ag, Al, Cr, Fe, Mn, Pb e Zn neste tipo de amostra, não há na literatura científica um método de extração simultânea para determinação destes elementos. Além disso, até o presente momento, não há registro na literatura a extração de Ag por quebra de emulsão em óleo lubrificante automotivo.

No caso do Cr, mesmo que este elemento não seja uma espécie majoritária em amostras de OL, existe uma preocupação em um contexto ambiental e de saúde pública, tendo em vista que o Cr pode ser inserido no meio-ambiente pela utilização dessas amostras em grande escala.

Segundo dados disponibilizados pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), no ano de 2016, o estado de São Paulo contava com a maior frota de veículos do Brasil (automóvel, caminhão, ônibus, motocicletas, etc) com mais de 27.332.100 unidades, seguido pelo estado de Minas Gerais com uma frota de 10.277.988 (IBGE, 2016). Portanto, com o grande número de veículos em circulação no Brasil, é importante obter informações mais detalhadas sobre este tipo de amostra, a fim de evitar a exposição crônica a espécies de Cr(VI) pela população. Outro importante aspecto a ser considerado é o grande número de oficinas mecânicas presente no país para atender a grande demanda da frota veicular brasileira. Muitas oficinas ainda atuam sem um rigor adequado no que diz respeito ao uso de equipamentos de segurança individual (EPI's), podendo causar uma exposição crônica a espécies de Cr(VI) por parte dos trabalhadores. A Figura 2 ilustra uma situação real de um mecânico exposto ao óleo lubrificante sem o uso de EPI's.

Figura 2 - Trabalhador mecânico com a pele em contato direto com OL usado.



Fonte: GloboPlay.

Dentro deste contexto, o monitoramento dos teores de Ag, Al, Cr, Fe, Mn, Pb e Zn, assim como a especiação de Cr(III) e Cr(VI) extraídos das amostras de OL usado se destacam como importantes ferramentas para avaliar o bom funcionamento dos motores em lubrificação e diminuir os impactos ambientais devido à ampla utilização desse tipo de amostra.

### 3. OBJETIVOS

#### 2.1. OBJETIVO GERAL

Determinar Ag, Al, Cr, Fe, Mn, Pb e Zn em óleos lubrificantes automotivos usados utilizando a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com chama (F AAS) após extração dos analitos por quebra de emulsão (EPQE).

#### 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Otimizar e validar um método baseado na técnica de F AAS para a determinação de Ag, Al, Cr, Fe, Mn, Pb e Zn em amostras de OL automotivo;
- Avaliar diferentes métodos de preparo de amostras para digestão e a quantificação dos analitos nas amostras dos óleos novos e usados;
- Otimizar e validar as melhores condições experimentais para extração de Ag, Al, Cr, Fe, Mn, Pb e Zn nas amostras de OL por quebra de emulsão;
- Otimizar e validar as condições experimentais para a especiação dos íons Cr(III) e Cr(VI) em amostras de OL;
- Determinar Ag, Al, Cr, Fe, Mn, Pb e Zn no conjunto de amostras obtidas.

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1. INSTRUMENTAÇÃO

No desenvolvimento deste projeto foram utilizados: Balança analítica (Mettler Toledo, ME204), banho termostaticado (SOLAB, modelo Dubnoff SL-157/22) e Espectrômetro de Absorção Atômica (Thermo Scientific, SOLAAR M5), espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu, UV-1800), chapa aquecedora (Sterilifer, SXDI25), agitador de soluções (Phoenix Lufenco, Vortex AP56), centrífuga (Nova Técnica, NT 810), forno mufla (MSM 2/RP32, série 09010801) e micropipetas de volume variável (Labmate Pro).

### 4.2 MATERIAIS E REAGENTES

Os reagentes e solventes de grau analítico utilizados estão listados a seguir: soluções padrão mono-elementar de Al, Cr, Fe, Mn, Pb e Zn 1000 mg L<sup>-1</sup>, Triton X-114, álcool etílico P. A, n-Hexano P.A, Tolueno P.A., H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98 % m/v P. A, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> P. A, HNO<sub>3</sub> 65 % m/v P.A, FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O P. A., FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O P. A., Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> P. A., K<sub>2</sub>CrO<sub>7</sub> P. A. e água purificada em sistema Elga com condutividade em 18MΩcm, além de vidrarias de uso geral. Todas as vidrarias foram descontaminadas em solução de HNO<sub>3</sub> 10% v/v, por no mínimo 24 horas.

### 4.3. OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras de OL, novos e usados foram obtidas em oficinas mecânicas que realizam troca de óleo em veículos automotivos, nos municípios de Juiz de Fora – MG e Três Rios – RJ. As amostras de óleo foram coletadas e armazenadas em tubos tipo Falcon limpos e previamente descontaminados.

- Confeção de uma amostra simulada.

Foram obtidas inicialmente três amostras diferentes de óleo lubrificante, que foram utilizadas para a confecção de uma mistura de amostra simulada (*bulk*), que foi utilizada durante o desenvolvimento e otimização dos métodos de trabalho. As amostras obtidas foram: óleo usado de caminhão (Três Rios – RJ), óleo usado de carro (Juiz de Fora – MG) e óleo novo de carro (Juiz de Fora – MG).

Cada amostra foi devidamente homogeneizada manualmente antes do processo de pesagem para garantir a representatividade da alíquota tomada. Após a pesagem, as amostras foram

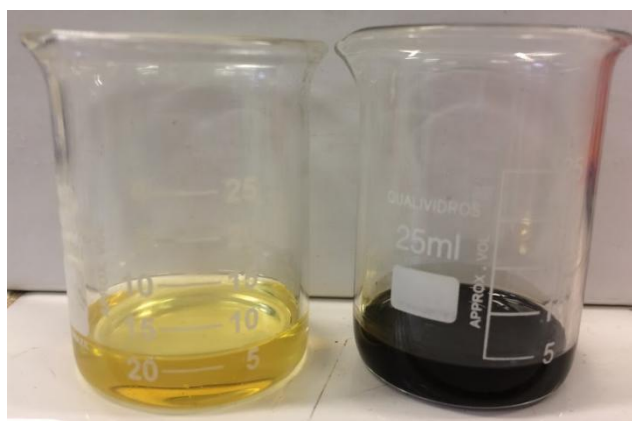
transferidas para um recipiente previamente descontaminado, e foram misturadas gerando então uma mistura simulada chamada de Amostra Mix segundo os dados da Tabela 2. A Figura 3 ilustra a aparência visual de uma amostra de OL novo e uma amostra de OL usado.

Tabela 2 - Massa de cada amostra individual utilizada para a confecção da “Amostra Mix”

Amostra	Sigla	Massa Pesada/ g
Óleo usado de caminhão	OL <sub>1</sub>	151,032
Óleo usado de carro	OL <sub>2</sub>	149,890
Óleo novo de carro	OL <sub>3</sub>	149,902

Fonte: Próprio Autor.

Figura 3 – Aspecto visual de duas amostras obtidas. Amostra de OL novo (amostra amarela a esquerda, OL<sub>3</sub>) e de OL usado (amostra preta à direita, OL<sub>2</sub>).



Fonte: Próprio Autor.

#### 4.4. OTIMIZAÇÃO INSTRUMENTAL DO ESPECTRÔMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA NO MODO CHAMA (F AAS)

Os parâmetros instrumentais do F AAS foram otimizados, tomando-se como base os valores recomendados pelo fabricante do equipamento. Os parâmetros otimizados foram a vazão do gás acetileno ( $C_2H_2$ ), a largura da fenda e a altura do queimador. Para realizar a otimização, foi utilizada uma solução padrão em meio similar ao das amostras (mesma condição das curvas analíticas), de concentração indicada pelo manual do equipamento: Ag ( $2,5 \text{ mgL}^{-1}$ ), Al ( $30,0 \text{ mgL}^{-1}$ ), Cr ( $5,0 \text{ mgL}^{-1}$ ), Fe ( $5,0 \text{ mgL}^{-1}$ ), Mn ( $2,0 \text{ mgL}^{-1}$ ), Pb ( $7,0 \text{ mgL}^{-1}$ ) e Zn ( $1,0 \text{ mgL}^{-1}$ ). Para



cada analito, a largura da fenda, altura do queimador e a vazão do gás acetileno foram variadas separadamente, a fim de se obter o melhor sinal de absorvância, alcançando assim as condições instrumentais mais sensíveis para determinação dos analitos de trabalho. A Tabela 3 apresenta as condições instrumentais utilizadas na determinação dos analitos de trabalho.

Tabela 3 - Parâmetros instrumentais do F AAS usados durante as análises deste trabalho

	Gases	Vazão do C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> / Lmin <sup>-1</sup>	λ / nm	Largura da Fenda/ nm	Altura do Queimador/ mm	Corrente da Lâmpada/ mA
Ag	Ar/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,9	328,1	0,5	7,8 / 9,4*	6,0
Al	N <sub>2</sub> O/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	4,2	309,3	0,5	9,4 / 11,0*	10,0
Cr	N <sub>2</sub> O/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	4,3	357,9	0,5	6,2 / 10,2*	6,0
Fe	Ar/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1,0	248,3	0,2	7,0 / 10,2*	6,0
Mn	Ar/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1,0	279,5	0,2	7,8 / 7,0*	5,0
Pb	Ar/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,9	217,0	0,5	6,2 / 11,0*	4,0
Zn	Ar/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1,2	213,9	0,5	5,4 / 9,4*	5,0

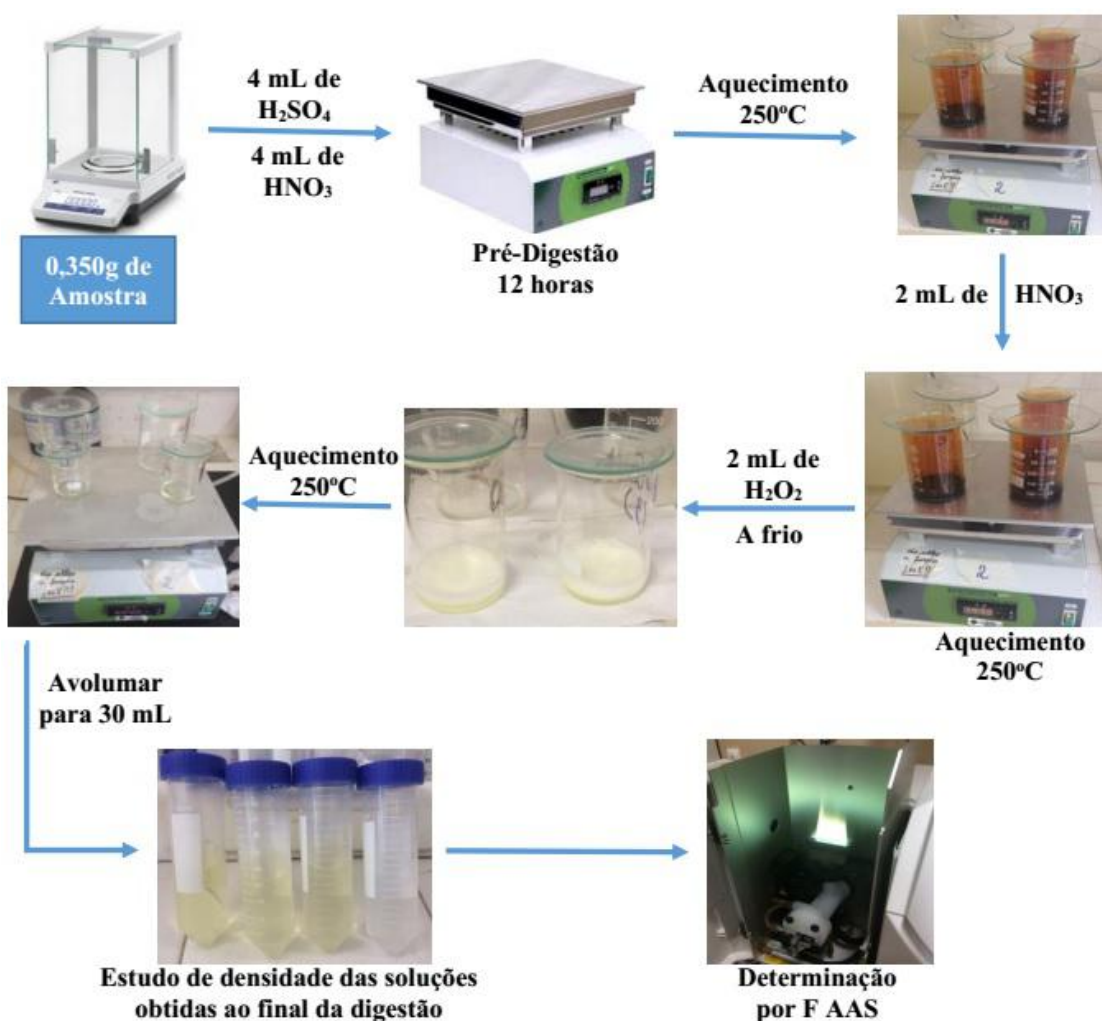
\* Altura do queimador para análises de soluções contendo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Fonte: Próprio Autor

#### 4.5. DETERMINAÇÃO DOS TEORES TOTAIS DE Ag, Al, Cr, Fe, Mn, Pb E Zn EM AMOSTRAS DE OL USADO

Para a determinação dos teores totais foi realizado uma digestão ácida em sistema aberto em refluxo, em chapa de aquecimento. Neste método, uma massa de 0,3500g de amostra foi pesada em um béquer, e a este béquer foram adicionados simultaneamente 4 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(concentrado) e 4 mL de HNO<sub>3</sub>(concentrado) e, após 12 horas em pré-digestão a frio, o béquer foi então aquecido a 250°C até a redução de volume. Após este processo, foram feitas adições sucessivas de HNO<sub>3</sub>, de 2 em 2mL até que a liberação dos vapores nitrosos de coloração castanha não fosse mais observada, também sob aquecimento a 250°C. Por fim, adições sucessivas de 2 em 2 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram feitas à frio, até que não fosse mais verificado desprendimento de gases. Após cada adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o béquer foi aquecido a 250°C até a redução de volume. Ao final da digestão, a solução obtida foi transferida para um tubo Falcon (previamente calibrado) e teve seu volume completado

para 30,0 mL com água deionizada. Além das amostras foram realizados também ensaios experimentais do branco de digestão. Para cada amostra e branco foi realizado um estudo de densidade da solução digerida para realizar o ajuste do volume final, uma vez que tubos Falcon não são materiais volumétricos. A Figura 4 representa de forma esquemática o procedimento experimental.

Figura 4 – Esquema do procedimento adotado para análise de OL com digestão ácida em chapa de aquecimento e determinação por F AAS.



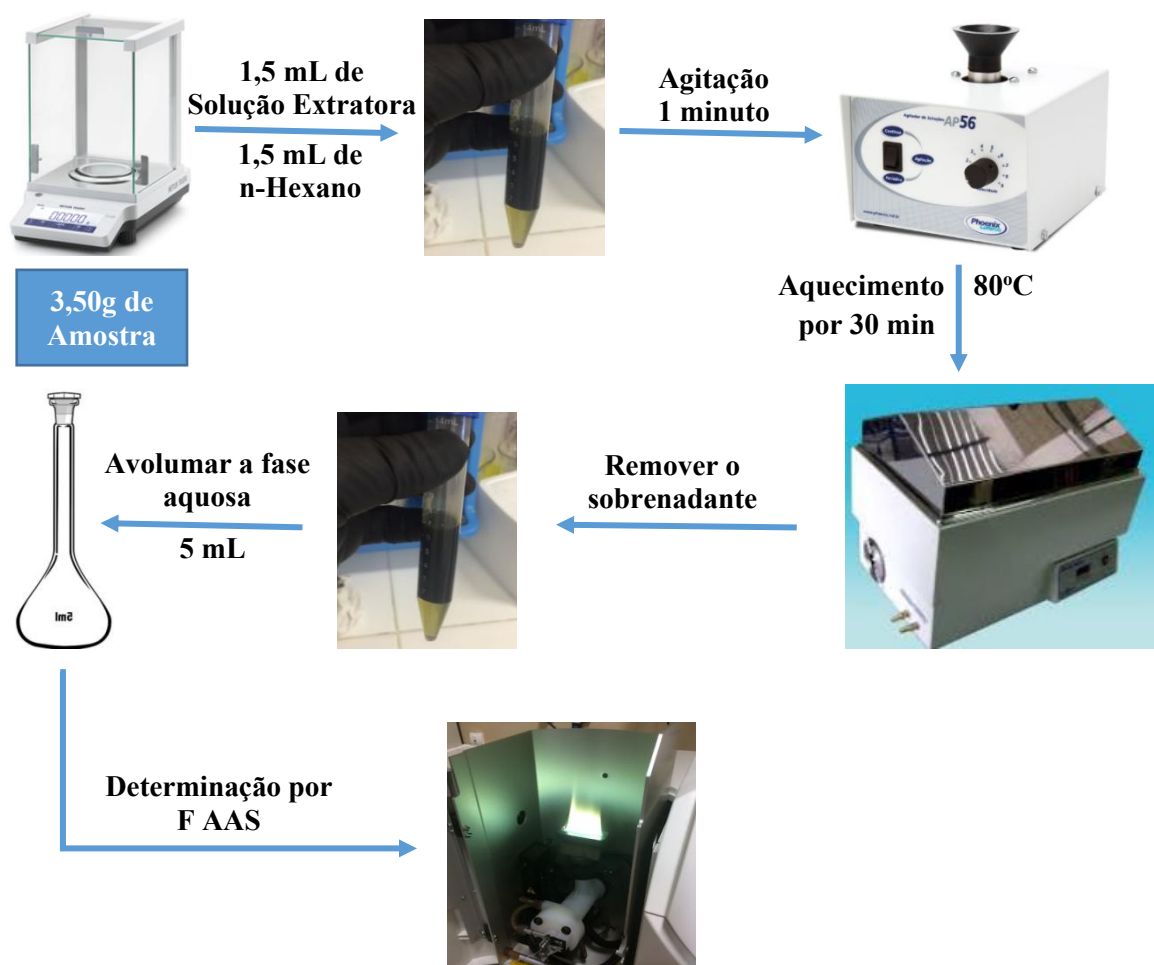
Fonte: Próprio Autor.

A determinação dos analitos foi feita por F AAS. A calibração instrumental foi realizada preparando-se curvas analíticas em meio de 2,0 % m/v de HNO<sub>3</sub> e 3,0 % m/v de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a partir de padrões comerciais de concentração de 1000 mgL<sup>-1</sup>, para cada analito. Para a determinação de Al, todas as soluções de amostras e curvas analíticas foram preparadas em 0,2 % m/v de KCl, que atua como supressor de ionização. Todas as curvas usadas para determinação dos analitos foram adequadamente validadas empregando-se a análise de variâncias (ANOVA) a 95% de confiança.

#### 4.6. EXTRAÇÃO DE Al, Cr, Fe, Mn, Pb E Zn EM AMOSTRAS DE OL USADO POR QUEBRA DE EMULSÃO (EPQE).

O procedimento utilizado para a extração dos analitos por quebra de emulsão foi adaptado do procedimento descrito por CASSELLA *et al.* (2010), onde a EPQE foi aplicada a amostras de óleo diesel. Logo, para a extração dos analitos por quebra de emulsão, uma massa de OL de 3,500 g foi pesada em um tubo Falcon de 15,00 mL de capacidade. Então, a esse tubo foi adicionado 1,50 mL do solvente orgânico (n-hexano) e 1,50 mL da solução extratora (Solução de Triton X-114 6,0 % m/v, em meio de HNO<sub>3</sub> 2,10 molL<sup>-1</sup>). O frasco foi mantido em agitação em um agitador vortex por um minuto, e após isso, o frasco foi colocado em banho termostaticado a 80°C por 30 minutos, até que houvesse a quebra da emulsão gerada no processo de agitação. A fase aquosa que contém os analitos extraídos foi coletada com o auxílio de uma pipeta e diluída para 5,00 mL em um balão volumétrico. A concentração e volume das soluções utilizadas, assim como o procedimento de extração foram extensivamente otimizados a fim de se obter as melhores condições de extração dos analitos. A Figura 5 representa de forma esquemática o procedimento experimental.

Figura 5 – Esquema do procedimento adotado para análise de OL com extração dos analitos por quebra de emulsão e determinação por F AAS.



Fonte: Próprio Autor.

A determinação dos analitos extraídos das amostras por quebra de emulsão foi feita por F AAS. A calibração instrumental foi realizada preparando-se curvas analíticas na mesma solução do branco, a partir de padrões comerciais de concentração de  $1000 \text{ mgL}^{-1}$ , para cada analito. Para a determinação de Al, todas as soluções de amostras e curvas analíticas foram preparadas em 0,02 % m/v de KCl. Todas as curvas usadas para determinação dos analitos foram adequadamente validadas empregando-se a análise de variâncias (ANOVA) a 95% de confiança.

#### 4.7. DETERMINAÇÃO DE Fe(II)/Fe(III) E Cr(III)/Cr(VI) NAS AMOSTRAS DE OL

Em estudos de especiação de Fe é importante realizar a remoção do excesso de O<sub>2</sub> dissolvido na água utilizada para preparar as soluções de trabalho, para que não haja a oxidação do Fe(II) a Fe(III), o que pode gerar resultados inadequados (SANTANA-CASSIANO *et al.*, 2005). Para isso, em um béquer de 500 mL foi adicionado 400 mL de água, que foi aquecido em chapa de aquecimento a 285°C, onde foi utilizado um béquer coberto com vidro de relógio para favorecer um sistema de refluxo. Assim que a água entrou em ebulição, foi contabilizado o tempo de uma hora. Ao fim do tempo estimado, essa água que permaneceu em ebulição por uma hora foi usada para o preparo das soluções nesta etapa do trabalho. Este procedimento para remoção do O<sub>2</sub> dissolvido foi descrito por BUTLER *et al.* (1994).

Inicialmente, foram preparadas as soluções estoque de cada uma das espécies de interesse, a partir dos sais FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> e K<sub>2</sub>CrO<sub>7</sub>, que foram utilizadas durante as etapas de otimização, validação e para construção das curvas analíticas empregando as diluições necessárias.

#### - Preparo das Soluções Estoque de Fe(II) /Fe(III)

Foi preparado em um balão volumétrico de 50,00 mL uma solução padrão de Fe(II) em uma concentração de 5,25 mmolL<sup>-1</sup>, em meio de HCl a 2,0 % v/v, pesando-se a massa necessária de FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O. Foi preparada em um balão volumétrico de 25,00 mL, uma solução de Fe(III) em uma concentração de 5,13 mmolL<sup>-1</sup> em meio de HCl 2,0 % v/v, pesando-se a massa necessária de FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O.

#### - Preparo das Soluções Estoque de Cr(III) /Cr(VI)

Em um balão volumétrico de 50,00 mL foi preparada uma solução de Cr(III) em uma concentração de 7,02 mmolL<sup>-1</sup>, em meio de HNO<sub>3</sub> 2,0 % v/v, pesando-se a massa necessária de Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Em um balão volumétrico de 50,00 mL foi preparada uma solução de Cr(VI) em uma concentração de 9,61 mmolL<sup>-1</sup>, em meio de HNO<sub>3</sub> 2,0 % v/v, pesando-se a massa necessária de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

#### - Extração e Determinação das Espécies de Fe(II) e Fe(III) das amostras de OL

No procedimento utilizado para a extração de Fe(II) e Fe(III) por quebra de emulsão, uma massa de OL de 3,500 g foi pesada em um tubo Falcon de 15,00 mL de capacidade. Então, a esse

tubo foi adicionado 1,50 mL do solvente orgânico (n-hexano) e 1,50 mL da solução extratora (Solução de Triton X-114 6,0 % m/v, em meio de HCl 2,10 molL<sup>-1</sup>). O frasco foi mantido em agitação em um agitador vortex por um minuto, e após isso, o frasco foi colocado em banho termostático a 80°C por 30 minutos, até que houvesse a quebra da emulsão gerada no processo de agitação. A fase aquosa que contém os analitos extraídos foi coletada com o auxílio de uma pipeta e diluída para 5,00 mL em um balão volumétrico.

A determinação do teor total de Fe foi realizada por espectrofotometria UV-Vis, monitorando-se a absorvância do complexo do [Fe(1,10-fenentrolina)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, no comprimento de onda de 511 nm. Para isso, uma alíquota de 500 µL da solução de amostra gerada na extração por quebra de emulsão (EPQE) foi transferida para um balão de 10,00 mL. Ao balão foi adicionado 1,0 mL de uma solução de tampão acetato (2,0 molL<sup>-1</sup>, pH = 5,6), 200 µL de uma solução de 1,10-fenentrolina a 0,30 % m/v, 200 µL de uma solução de NH<sub>2</sub>OH.HCl a 10% m/v (usado para reduzir as espécies de Fe(III) a Fe(II)), e em seguida seu volume foi completado com água deionizada até a marca de aferição. Após um intervalo de 15 minutos, necessário para formação do complexo de coloração laranja [Fe(1,10-fenentrolina)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, a solução foi introduzida em uma cubeta de vidro e analisada por espectrofotometria UV-Vis.

Para a determinação de Fe(II), uma alíquota de 500 µL da solução de amostra gerada na EPQE foi transferida para um balão de 10,00 mL. A esse balão foi adicionado 1,0 mL de uma solução de tampão acetato (2,0 molL<sup>-1</sup>, pH = 5,6), 200 µL de uma solução de 1,10-fenentrolina a 0,30 % m/v, e em seguida seu volume foi completado com água deionizada até a marca de aferição. Após um intervalo de 15 minutos, necessário para formação do complexo de coloração laranja [Fe(1,10-fenentrolina)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, a solução foi introduzida em uma cubeta de vidro e analisada por espectrofotometria UV-Vis.

A determinação de Fe(III) foi realizada subtraindo-se o valor de concentração obtido para Fe(II) da concentração obtida na determinação de Fe total.

A determinação das espécies de Cr seria realizada por F AAS, com a utilização dos gases óxido nítrico (N<sub>2</sub>O) e acetileno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>). Durante a realização da etapa dos estudos de especiação, não foi possível realizar a determinação analítica do Cr devido à falta da chama de N<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (temperatura de aproximadamente 2700°C), que é indispensável para determinação desse elemento por F AAS, principalmente em amostras que contenham altas concentrações de Fe, pois durante o mecanismo de atomização do Cr na chama, há a possibilidade de formação do

composto  $\text{FeCr}_2\text{O}_7$ , que é um composto termicamente estável que não se decompõe com a chama de ar-acetileno (temperatura de aproximadamente  $2250^\circ\text{C}$ ) (WELZ *et al.*, 1999). Logo, a especiação do Cr extraído das amostras de OL por EPQE será feito como uma etapa futura em relação a este trabalho.

#### 4.8. FIGURAS DE MÉRITO

As figuras de mérito analisadas durante esta etapa do trabalho foram a seletividade do método (efeito de matriz, através da comparação das inclinações das curvas analíticas e das curvas de adição de padrão), a sensibilidade (concentração característica de cada analito,  $C_0$ ), exatidão (ensaios de adição e recuperação de analito), precisão (estimativa do desvio padrão absoluto, SD, e do desvio padrão relativo, RSD, de  $n$  réplicas autênticas), além dos limite de detecção (LD) e quantificação (LQ) (MIMURA *et al.*, 2016; LOURDES *et al.*, 2016; BRITO *et al.*, 2003; INMETRO, 2016; ANVISA, 2017). As equações descritas de 1 a 6 representam as figuras de mérito.

$$X_{\text{médio}} = \frac{\sum_1^n x_i}{n}, \text{ onde } n \text{ é o número total de medidas} \quad (\text{Equação 1})$$

$$SD = \sqrt{\frac{\sum (x_i - x_{\text{médio}})^2}{n-1}}, \text{ onde } n \text{ é o número total de medidas} \quad (\text{Equação 2})$$

$$RSD = \frac{SD \times 100}{X_{\text{médio}}} \quad (\text{Equação 3})$$

$$C_0 = \frac{0,0044}{\text{Coeficiente Angular}} \quad (\text{Equação 4})$$

$$LD = \frac{3,3 \times S_{\text{branco}}}{\text{Coeficiente Angular}} \quad (\text{Equação 5})$$

$$LQ = \frac{10 \times S_{\text{branco}}}{\text{Coeficiente Angular}} \quad (\text{Equação 6})$$

#### 4.9. DESCARTE E RESÍDUOS

Durante todas as etapas deste trabalho buscou-se a diminuição do volume de resíduos gerados, a fim de adequar os métodos empregados nos parâmetros da química verde (FARIAS *et al.*, 2011), um dos objetivos deste trabalho. Os resíduos ácidos e orgânicos gerados durante o desenvolvimento deste trabalho foram armazenados em frascos devidamente identificados, e encaminhados para a Coordenação de Sustentabilidade da UFJF.



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. DETERMINAÇÃO DOS TEORES TOTAIS DE Ag, Al, Cr, Fe, Mn, Pb E Zn EM AMOSTRAS DE ÓLEO LUBRIFICANTE (OL) USADO

#### 5.1.1 Avaliação do método de digestão ácida das amostras de OL

O sucesso de análises utilizando-se técnicas espectroanalíticas é influenciado diretamente pelo método de preparo de amostra aplicado previamente à análise, que deve ser realizado a fim de se adequar a amostra inicial às condições necessárias para a introdução da mesma nos respectivos equipamentos de análise. Para análises utilizando-se a técnica de F AAS, é necessário que a amostra final a ser introduzida no espectrômetro (solução de leitura) esteja no estado líquido, para que possa ser aspirada para o interior do espectrômetro com o auxílio de um capilar. Neste contexto, a análise de OL por F AAS pode ser feita diretamente, dissolvendo-se o óleo em solventes orgânicos adequados, tais como querosene de aviação, tolueno e n-hexano que são usados para promover a diminuição da viscosidade da amostra de leitura. Porém, neste método de análise é necessário o uso de padrões organometálicos dissolvidos em um óleo base para realizar a calibração instrumental. Além disso, deve-se atentar para possíveis diferenças de viscosidade entre a amostra e a curva analítica a fim de garantir a similaridade da vazão da nebulização entre as mesmas, e verificar também a estabilidade da estequiometria da chama, que pode ser alterada, pois tanto os solventes orgânicos quanto o OL são inflamáveis (FILHO & NETO, 2008). Portanto, devido à ausência de padrões adequados para a calibração instrumental, a análise direta das amostras de OL não foi realizada.

Outra abordagem também encontrada na literatura é a carbonização da amostra de óleo seguida por digestão ácida das cinzas obtidas (YAWAR, 2010; SILVEIRA *et al*, 2010). Entretanto, após testes realizados no forno mufla disponível no Departamento de Química da UFJF, verificou-se que a obtenção das cinzas não se mostrou adequada, uma vez que houve a formação de muita fuligem que contaminou o ensaio do branco do método. Isto pode ser observado na Figura 6, onde o almofariz contendo o branco do método (à esquerda na parte inferior) e um branco fortificado (à direita na parte inferior) ficaram impregnados com a fuligem desprendida das amostras.

Figura 6 - Resultado da queima da Amostra Mix em forno Mufla.



Fonte: Próprio Autor.

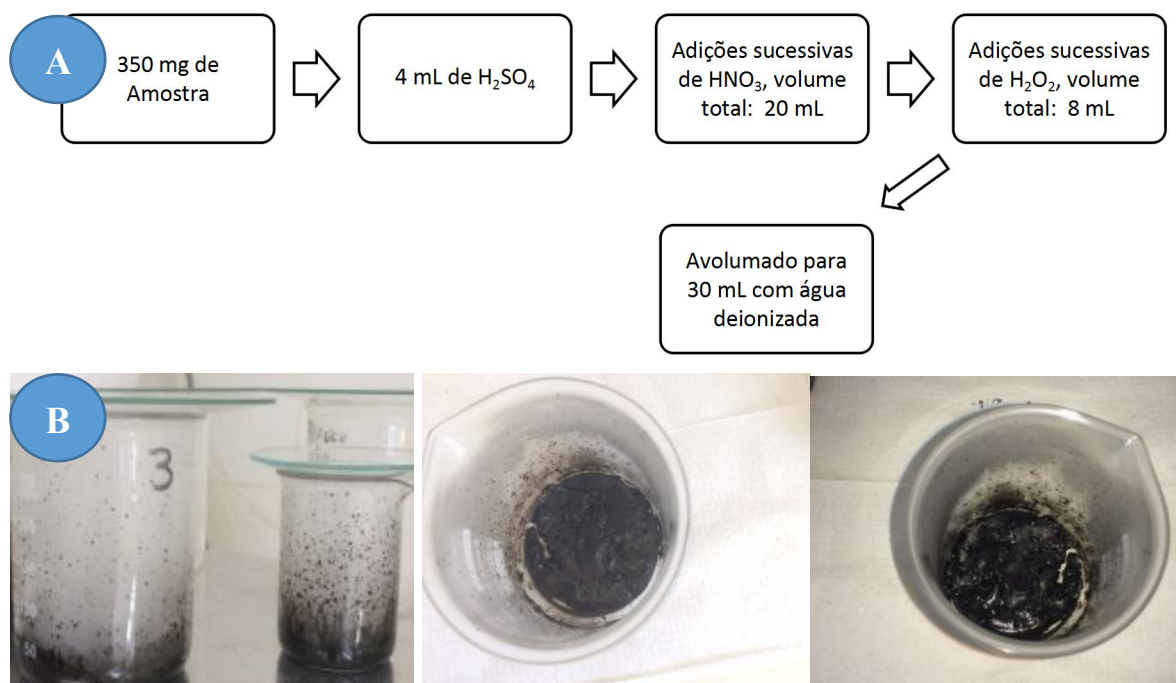
Na literatura, os trabalhos mais recorrentes de digestão ácida de amostras de óleo lubrificantes são realizadas em fornos micro-ondas (FILHO & NETO, 2008). Porém, o manual do forno micro-ondas disponível no Departamento de Química da UFJF recomenda, para a digestão de amostras de OL, a utilização de frascos de digestão que suportam altas pressões durante o processo de aquecimento. Uma vez que este tipo específico frasco não se encontrou disponível para utilização durante o desenvolvimento deste trabalho, um método de digestão deveria ser adaptado para os frascos de digestão disponíveis, e que para isso, seria necessária a utilização de uma massa de amostra inferior a 60 mg, inviabilizando a análise por F AAS devido ao baixo nível de concentração dos analitos nas amostras investigadas. Desta forma, optou-se pela digestão ácida das amostras em sistema aberto e em refluxo, em chapa de aquecimento, para promover a decomposição da matriz orgânica e a mineralização dos constituintes inorgânicos da amostra.

Durante os ensaios de digestão ácida em chapa de aquecimento foram realizadas diversas tentativas utilizando-se  $\text{HNO}_3$ (concentrado), e  $\text{H}_2\text{O}_2$  como agentes oxidantes. Porém, verificou-se que apenas a utilização destes reagentes não foi eficaz na digestão completa das amostras de OL. Percebeu-se também que, devida à imiscibilidade da amostra de OL com o meio aquoso presente no  $\text{HNO}_3$ , o ácido evaporava durante a etapa de aquecimento sem, contudo, digerir a amostra. Portanto, para potencializar o processo de oxidação da amostra durante o ataque ácido, adotou-se

também o uso do  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{concentrado})$ , baseado nos procedimentos descritos por MIMURA e colaboradores (2016) em uma digestão de amostras semelhantes (óleo de pequi), pois o ácido sulfúrico possui uma viscosidade adequada que permite uma melhor interação do ácido sobre as amostras de óleo, além de permitir o uso de temperaturas mais elevadas devido ao seu alto ponto de ebulição ( $337^\circ\text{C}$ ).

O primeiro procedimento de digestão baseou-se na pesagem de uma massa de amostra de 0,3500g em um béquer previamente descontaminado. A esse béquer foi adicionado 4 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{concentrado})$  e, após 12 horas em pré-digestão, a solução foi aquecida a  $250^\circ\text{C}$  até a redução de volume. Após este processo, foram feitas adições sucessivas de  $\text{HNO}_3(\text{concentrado})$ , de 2 em 2mL até que a liberação de vapores nitrosos não fosse mais observada, sob aquecimento a  $250^\circ\text{C}$ . Por fim, adições sucessivas de 2 em 2 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foram realizadas à frio, até que não fosse mais verificado desprendimento de gases. Após cada adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  o béquer foi aquecido novamente a  $250^\circ\text{C}$  até a redução de volume. Ao final da digestão, a solução obtida foi transferida para um tubo Falcon (previamente calibrado) e teve seu volume completado para 30,0 mL com água deionizada. A Figura 7 representa o esquema de digestão evidenciando o volume de reagente usados e o perfil das amostras durante a digestão.

Figura 7 - Esquema adotado para a digestão das amostras em meio ácido empregando aquecimento convencional em chapa de aquecimento. A) Método 1 de digestão indicando o volume total de reagentes utilizados. B) Aspecto da amostra após a primeira etapa do processo de digestão (ataque ácido com  $H_2SO_4$ ).



Fonte: Próprio Autor.

O alto volume de ácidos e de peróxido de hidrogênio utilizados deve-se ao alto teor de matéria orgânica presente na matriz oleosa estudada, uma vez que os constituintes principais de OLs são hidrocarbonetos, derivados do petróleo, de cadeias carbônicas podendo conter de 20 a 70 carbonos (NASSAR, 2015). Além disso, pode-se observar na Figura 7 que durante a etapa de aquecimento da amostra com o  $H_2SO_4$ , há a ocorrência de projeções nas paredes do béquer, que pode causar perdas de analito.

Pode-se verificar pela Figura 8 que a coloração das soluções finais ficou bastante distinta entre as replicatas experimentais (a massa da amostra Mix pesada em cada uma das três réplicas representadas na Figura 3 foram 0,3520 g, 0,3492 g e 0,3497g, respectivamente da esquerda para a direita). Esta diferença pode ter ocorrido devido a um aquecimento não uniforme da chapa de aquecimento e também pela diferença na espessura dos béqueres utilizados, uma vez que a transferência de calor pode ser afetada por este parâmetro.

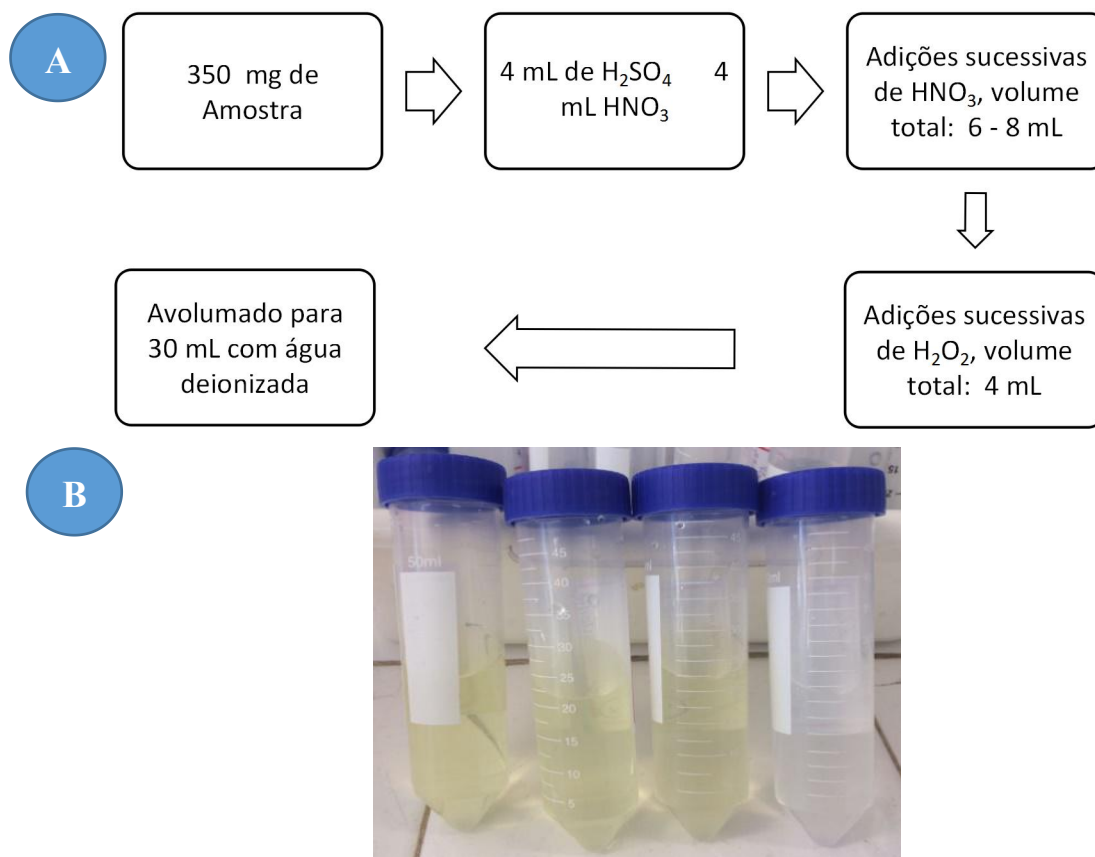
Figura 8 - Resultado final de uma digestão, pelo primeiro método, contendo três replicatas autênticas e um branco de digestão (frasco da direita).



Fonte: Próprio Autor.

A fim de se melhorar o perfil da digestão, uma nova etapa baseada na pesagem de uma massa de 0,3500g de amostra foi investigada. A essa massa foram adicionados simultaneamente 4 mL de  $H_2SO_4$ (concentrado) e 4 mL de  $HNO_3$ (concentrado) e, após 12 horas em pré-digestão, o béquer foi então aquecido a  $250^\circ C$  até a redução de volume. Após este processo, foram feitas adições sucessivas de  $HNO_3$ , de 2 em 2mL até que a liberação dos vapores nitrosos de coloração castanha não fosse mais observada, também sob aquecimento a  $250^\circ C$ . Por fim, adições sucessivas de 2 em 2 mL de  $H_2O_2$  foram feitas à frio, até que não fosse mais verificado desprendimento de gases. Após cada adição de  $H_2O_2$  o béquer foi aquecido a  $250^\circ C$  até a redução de volume. Ao final da digestão, a solução obtida foi transferida para um tubo Falcon (previamente calibrado) e teve seu volume completado para 30,0 mL com água deionizada. Com esta alteração, percebeu-se que houve uma diminuição significativa na efervescência causada pelo  $H_2SO_4$ , evitando assim o risco de perda de analito por projeção. Além disso, o volume total de  $HNO_3$  e  $H_2O_2$  usados também foram reduzidos. Figura 9 representa o esquema de digestão evidenciando o volume de reagente usados e o perfil das amostras durante a digestão

Figura 9 - A) Esquema adotado para o Método 2 de digestão indicando o volume total de reagentes utilizados). B) Resultado final de uma digestão pelo Método 2, contendo três replicatas autênticas e um branco de digestão (frasco da direita).



Fonte: Próprio Autor.

Ao final de cada digestão, foi obtido experimentalmente a partir da Equação 7 o valor de densidade ( $d$ , expressa em  $\text{gcm}^{-3}$ ) para cada solução de amostra digerida, a fim de realizar a aferição do volume final por massa. Uma vez obtida o valor de densidade de cada solução, é possível verificar o volume aferido ao final da digestão pesando-se a massa total da solução digerida. Na Tabela 4 está exemplificado o cálculo da densidade de três soluções obtidas ao final de uma digestão, sendo uma solução do branco do método e duas replicatas autênticas denominadas de  $A_1$  e  $A_2$ . Vale ressaltar que cada um dos respectivos volumes usados para o cálculo da densidade fora tomado com o auxílio de micropipetas devidamente calibradas.

$$d(\text{gcm}^{-3}) = \frac{\text{massa (g)}}{\text{Volume}(\text{cm}^3)} \quad (\text{Equação 7})$$

Tabela 4 - Cálculo das densidades das soluções digeridas (temperatura de 23°C)

Volume/ cm <sup>3</sup>	Massa de Solução Pesada/ g			Densidade Calculada/ g cm <sup>-3</sup>		
	Branco	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	Branco	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>
0,02	0,0225	0,0234	0,0224	1,125	1,170	1,120
0,03	0,0338	0,0336	0,0339	1,128	1,120	1,130
0,04	0,0459	0,0451	0,0448	1,148	1,128	1,120
0,05	0,0570	0,0566	0,0566	1,140	1,132	1,132
0,06	0,0686	0,0676	0,0677	1,143	1,127	1,128
0,07	0,0798	0,0798	0,0798	1,140	1,140	1,140
0,08	0,0914	0,0905	0,0904	1,142	1,131	1,130
0,09	0,1027	0,1012	0,1021	1,141	1,124	1,134
0,10	0,1122	0,1133	0,1130	1,122	1,133	1,130
0,20	0,2293	0,2274	0,2244	1,146	1,137	1,122
0,30	0,3453	0,3394	0,3384	1,151	1,131	1,128
0,40	0,4600	0,4523	0,4493	1,150	1,131	1,123
0,50	0,5762	0,5639	0,5645	1,152	1,128	1,129
0,60	0,6880	0,6797	0,6791	1,147	1,133	1,132
0,70	0,8047	0,7856	0,7889	1,149	1,122	1,127
0,80	0,9204	0,9039	0,9062	1,150	1,129	1,133
0,90	1,0331	1,0214	1,0669	1,148	1,135	1,185
1,00	1,1564	1,1322	1,1361	1,156	1,132	1,136
	Média/ g cm <sup>-3</sup>			1,143	1,132	1,132
	Desvio Padrão (SD) / g cm <sup>-3</sup>			0,010	0,010	0,014
	Desvio Padrão Relativo (RSD) / %			0,849	0,936	1,264

Fonte: Próprio Autor.

Pode-se perceber que não existe grandes diferenças entre os valores de densidades obtidas para cada uma das replicatas e a solução do branco de método. Porém, os valores obtidos diferem significativamente do valor de densidade da água na mesma temperatura (0,998 g cm<sup>-3</sup>).

### 5.1.2 Calibração Instrumental para Avaliação dos Teores Totais

É conhecido que altas concentrações de íons sulfato  $\text{SO}_4^{2-}$  podem ser uma fonte de interferência na determinação espectroanalítica de alguns íons, tais como Ca e Cr (PURUSHOTTAM *et al.*, 1973). Durante o processo de geração e transporte do aerossol da amostra (aspiração) no espectrômetro de absorção atômica, é importante manter a similaridade dos parâmetros químicos e físicos das soluções de amostra e das soluções destinadas à calibração instrumental. Portanto, durante o processo de construção das curvas analíticas, além do ácido nítrico foi utilizado também ácido sulfúrico diluído a fim atingir uma maior similaridade entre a curva analítica e as amostras digeridas, para compensar assim possíveis interferências físicas (diferenças de viscosidades) e químicas (presença de íons sulfato à altas concentrações).

Partindo-se de padrões mono-elementares de  $1000 \text{ mgL}^{-1}$  foram feitas curvas analíticas de calibração externa, em meio de 2,0 % m/v de  $\text{HNO}_3$  e 3,0 % m/v de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . A faixa linear foi de ( $0,0 \text{ mgL}^{-1} - 0,1 \text{ mgL}^{-1} - 0,4 \text{ mgL}^{-1} - 0,7 \text{ mgL}^{-1} - 1,0 \text{ mgL}^{-1} - 1,3 \text{ mgL}^{-1} - 1,6 \text{ mgL}^{-1}$ ) para Ag, Cr, Fe, Mn, Pb e Zn. Para a quantificação de Al a faixa linear foi de ( $0,0 \text{ mgL}^{-1} - 2,5 \text{ mgL}^{-1} - 5,0 \text{ mgL}^{-1} - 10,0 \text{ mgL}^{-1} - 15,0 \text{ mgL}^{-1} - 20,0 \text{ mgL}^{-1} - 25,0 \text{ mgL}^{-1}$ ).

Para realizar a validação das curvas analíticas foi aplicado inicialmente o teste de Shapiro-Wilk, realizado sobre os resíduos dos respectivos modelos de regressão gerados, para verificar se tais resíduos podem ser descritos como pertencentes a uma distribuição normal de Gauss. Como pode ser observado na Tabela 5, o valor da estatística calculada ( $W_{\text{calculado}}$ ) foi maior que o valor tabelado a 95% de confiança, rejeitando-se a hipótese de não normalidade dos resíduos. Outro teste estatístico também realizado a 95% de confiança foi o teste de Cochran, utilizado para a certificação de que os sinais de absorvância obtidos para cada ponto da curva são homocedásticos. Uma vez que os resultados obedecem aos parâmetros de normalidade e homocedasticidade ( $C_{\text{calculado}} < C_{\text{tabelado}}$ ) a análise de variâncias (ANOVA) pode então ser aplicada. Os valores obtidos para a falta de ajuste e a significância do modelo ajustado a 95% de confiança estão descritos na Tabela 5.



Tabela 5 - Testes de Shapiro-Wilk, Cochran e Análise de Variância a 95% de confiança para as curvas analíticas em meio de 2% m/v HNO<sub>3</sub> e 3% m/v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  $W_{\text{tabelado}} = 0,892$ ;  $C_{\text{tabelado}} = 0,684$ ;  $F_{(\text{falta de ajuste})\text{tabelado}} = 3,26$  (GL<sub>1</sub> = 4, GL<sub>2</sub> = 12);  $F_{(\text{significância do modelo})\text{tabelado}} = 4,49$  (GL<sub>1</sub> = 1, GL<sub>2</sub> = 16)

	$W_{\text{calculado}}$	$C_{\text{calculado}}$	Falta de Ajuste $F_{\text{calculado}}$	Significância do Modelo $F_{\text{calculado}}$	Inclinação	Intercepto	$R^2$
Ag	0,988	0,398	0,118	3492	0,1419	0,0065	0,9999
Al	0,939	0,446	1,903	1986	0,0065	-0,0035	0,9976
Cr	0,908	0,338	0,145	5409	0,0692	0,0009	0,9998
Fe	0,969	0,310	0,598	733	0,0477	0,0038	0,9970
Mn	0,978	0,398	0,688	1942	0,1040	0,0010	0,9988
Pb	0,897	0,307	0,349	595	0,0290	-0,0006	0,9976
Zn	0,934	0,542	1,021	1394	0,2520	0,0075	0,9979

Fonte: Próprio Autor.

Segundo os resultados demonstrados na Tabela 5, não há evidências para considerar a falta de ajuste do modelo de regressão gerado para cada curva analítica, uma vez que os valores de  $F_{\text{calculado}}$  foram menores do que os valores tabelados. Além disso, pelos valores de  $F_{\text{calculado}}$  para a significância do modelo, pode-se dizer que as equações das retas geradas explicam o modelo estatístico adequadamente, pois  $F_{\text{calculado}} > 10 \times F^{-1}_{\text{tabelado}}$ . Portanto, estas curvas analíticas puderam ser utilizadas para a determinação dos analitos durante as análises das amostras.

Todos os elementos, exceto o Al, foram quantificados em faixas de concentrações menores do que indicado pelo fabricante do equipamento, a fim de se adequar as curvas analíticas aos baixos teores dos analitos na amostra de OL. As curvas geradas para o Zn e a Ag foram as que apresentaram melhor sensibilidade. Porém, a curva para Al apresentou uma baixa sensibilidade, mesmo trabalhando-se dentro da faixa de concentração recomendada pelo fabricante do equipamento.

### 5.1.3 Figuras de mérito referentes ao Método 2 de digestão ácida

Para a análise da seletividade e efeito de matriz, foram construídas curvas analíticas (2% m/v HNO<sub>3</sub> e 3% m/v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e curvas de adição de padrão, em triplicatas autênticas. Desta forma, foram obtidas três diferentes inclinações para cada tipo de curva, das quais as médias das inclinações foram comparadas aplicando-se o Teste-*t* de Student não pareado com variâncias

agrupadas, a fim de verificar a similaridade das médias obtidas para as inclinações de ambas as curvas.

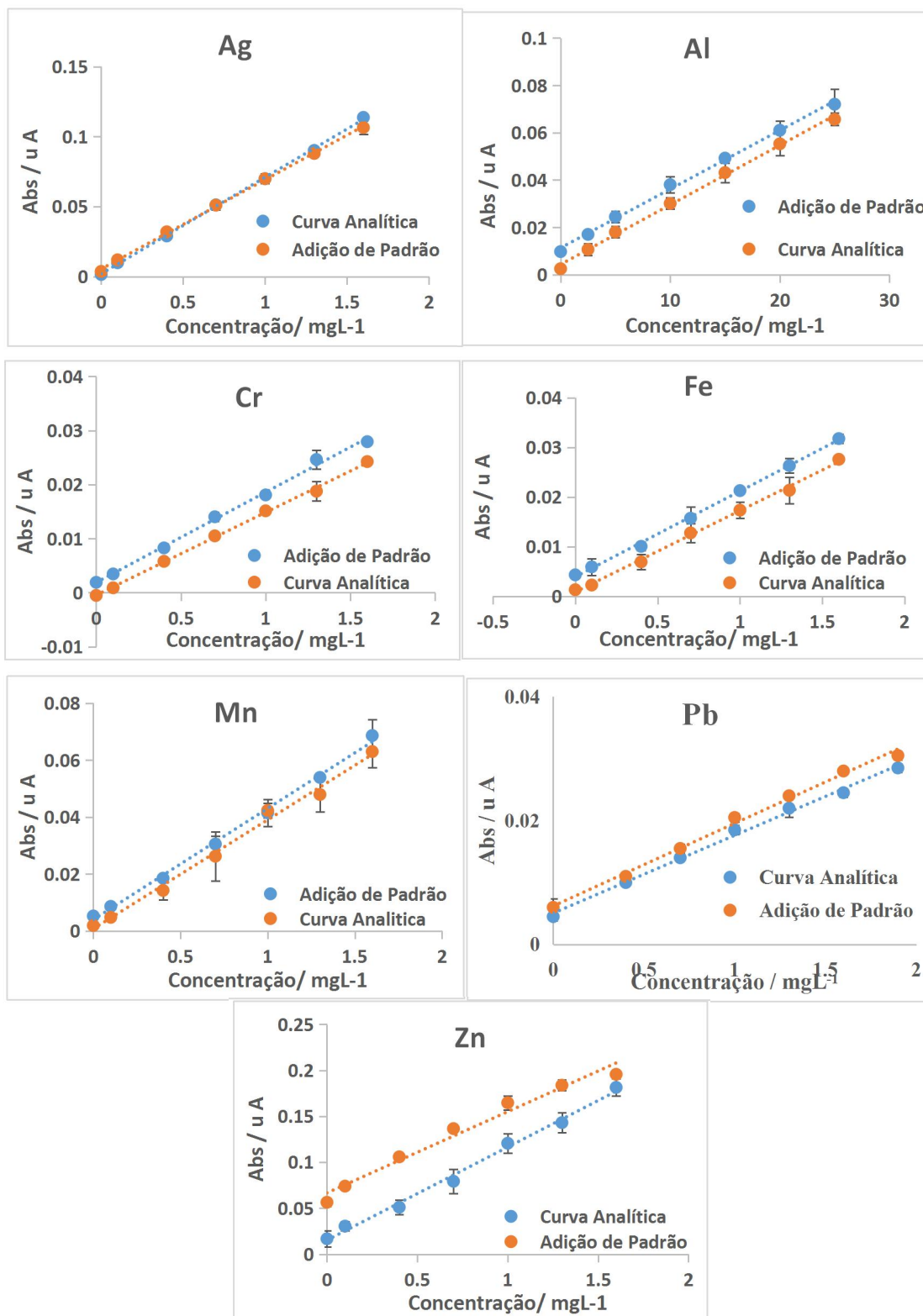
Os resultados obtidos para a comparação das curvas analíticas e de adição de padrão estão presentes na Tabela 6. A Figura 10 mostra os gráficos gerados que demonstram que não há diferenças significativas nas inclinações das curvas, como pode ser confirmado pelo Teste-*t*, onde os valores de  $t_{\text{calculado}}$  foram menores que o valor de  $t_{\text{tabelado}}$  a 95% de confiança, mostrando que não há evidências de efeitos de matriz significativos para o método de digestão investigado. Logo, este resultado ratifica que a utilização do ácido sulfúrico na confecção das curvas analíticas foi uma escolha apropriada para reduzir as interferências causadas pela presença dos íons sulfato e por possíveis diferenças físico-químicas entre a curva analítica e as soluções de leitura.

Tabela 6 - Resultado para a comparação das médias obtidas para as inclinações das curvas analíticas (CA) e curvas de adição de padrão (AP) para cada analito usando F AAS. Os testes estatísticos (Teste F e Teste *t* não pareado com variâncias agrupadas) foram realizados a 95% de confiança com  $n = 3$ .  $F_{\text{tab}} = 19,00$  ( $n_1 = 3, n_2 = 3$ );  $t_{\text{tab}} = 2,776$  ( $n_1 = 3, n_2 = 3$ )

	Curva	Inclinação	Intercepto	R <sup>2</sup>	Variância da Inclinação	F <sub>calc</sub>	t <sub>calc</sub>
Ag	CA	0,0689	0,0020	0,9993	$2,88 \times 10^{-6}$	3,36	1,881
	AP	0,0637	0,0054	0,9993	$9,68 \times 10^{-6}$		
Al	CA	0,0024	0,0044	0,9973	$5,00 \times 10^{-9}$	16,00	0,274
	AP	0,0025	0,0113	0,9972	$8,00 \times 10^{-8}$		
Cr	CA	0,0153	0,0004	0,9987	$5,00 \times 10^{-7}$	4,00	1,842
	AP	0,0167	0,0019	0,9966	$1,25 \times 10^{-7}$		
Fe	CA	0,0164	0,0009	0,9973	$1,42 \times 10^{-6}$	1,86	0,530
	AP	0,0173	0,0039	0,9985	$2,64 \times 10^{-6}$		
Mn	CA	0,0383	0,0007	0,9923	$2,71 \times 10^{-5}$	10,24	0,501
	AP	0,0391	0,0039	0,9965	$2,64 \times 10^{-6}$		
Pb	CA	0,0124	0,0054	0,9951	$2,45 \times 10^{-7}$	1,65	1,47
	AP	0,0134	0,0062	0,9943	$4,05 \times 10^{-7}$		
Zn	CA	0,1013	0,0152	0,9936	$8,06 \times 10^{-5}$	3,48	1,553
	AP	0,0884	0,0666	0,975	$2,31 \times 10^{-5}$		

Fonte: Próprio Autor.

Figura 10: Comparação das curvas analíticas e curvas de adição de padrão para Ag, Al, Cr, Fe, Mn e Zn.



Fonte: Próprio Autor

A precisão do método de digestão proposto foi avaliada pelos valores de RSD que foram inferiores a 10% durante as análises da amostra Mix (n = 3). A exatidão foi avaliada através de um estudo de adição e recuperação realizado na Amostra Mix, em dois níveis diferentes de concentração (0,50 e 1,50 mgL<sup>-1</sup>, para Ag, Cr, Fe, Mn e Pb; 4,00 e 22,00 mgL<sup>-1</sup> para Al; 3,00 e 7,00 mgL<sup>-1</sup> para Zn), tendo sido obtido valores de recuperação que variaram de 81,7 a 109,1% (Tabela 7).

Tabela 7 - Resultados obtidos para a recuperação dos analitos após ensaios de adição e recuperação  
(média ± SD, com n = 3)

	% recuperada						
	Ag	Al	Cr	Fe	Mn	Pb	Zn
Nível 1 <sup>a</sup>	104,8 ± 6,5	100,1 ± 4,9	105,8 ± 4,1	98,8 ± 16,2	88,0 ± 0,6	91,4 ± 8,4	85,3 ± 2,2
Nível 2 <sup>b</sup>	109,1 ± 1,5	103,8 ± 6,6	97,4 ± 6,8	82,4 ± 5,2	102,7 ± 1,6	92,7 ± 5,9	81,7 ± 1,1

<sup>a</sup>Nível 1: 0,50 mgL<sup>-1</sup> para Ag, Cr, Fe Mn e Pb; 4,00 mgL<sup>-1</sup> para Al; 3,00 mgL<sup>-1</sup> para Zn.

<sup>b</sup>Nível 2: 1,50 mgL<sup>-1</sup> para Ag, Cr, Fe Mn e Pb; 22,00 mgL<sup>-1</sup> para Al; 7,00 mgL<sup>-1</sup> para Zn.

Fonte: Próprio Autor.

A sensibilidade foi avaliada a partir da comparação dos valores de concentração característica (C<sub>0</sub>) encontrados experimentalmente, através da Equação 2, com os valores descritos pelo fabricante do equipamento (Tabela 8). Embora os valores de C<sub>0</sub> encontrados experimentalmente estejam acima dos valores instrumentais (embora possuam a mesma ordem de grandeza), a sensibilidade mostrou-se adequada tendo em vista que a faixa linear adotada também foi diferente da faixa estabelecida pelo fabricante (exceto para o Al). Os LDs e LQs instrumentais e do método, calculados a partir das equações 5 e 6, encontram-se presentes na Tabela 9. Apenas para os elementos Fe e Zn o LQ<sub>método</sub> ficou abaixo dos seus respectivos níveis de concentração na Amostra Mix.

Tabela 8 - Valores das concentrações características, C<sub>0</sub> (mgL<sup>-1</sup>).

	Ag	Al	Cr	Fe	Mn	Pb	Zn
C <sub>0</sub> Calculada	0,031	0,680	0,065	0,092	0,043	0,148	0,018
C <sub>0</sub> Fabricante	0,025	0,300	0,050	0,050	0,020	0,070	0,010

Fonte: Próprio Autor.

Tabela 9 - Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) instrumentais e do método (n = 10)

	Instrumental/ mg L <sup>-1</sup>		Método/ mg kg <sup>-1</sup>	
	LD	LQ	LD	LQ
Ag	0,027	0,082	2,314	7,011
Al	0,128	0,389	10,910	33,332
Cr	0,062	0,187	5,293	16,042
Fe	0,032	0,097	2,745	8,318
Mn	0,026	0,078	2,212	6,703
Pb	0,144	0,437	12,269	37,232
Zn	0,015	0,045	1,267	3,838

Fonte: Próprio Autor.

As figuras de mérito apresentadas estão de acordo com a literatura científica (MIMURA *et al*, 2016; LOURDES *et al.*, 2016; BRITO *et al.*, 2003), mostrando que o método de digestão utilizado é adequado para a quantificação de Ag, Al, Cr, Fe, Mn, Pb e Zn em amostras de OL automotivo por F AAS, quando a concentração dos analitos está acima do LQ do método.

A análise da Amostra Mix demonstrou que o nível de concentração de Ag, Al, Cr, Mn e Pb está abaixo do LD do método, não podendo, portanto, ser quantificados por F AAS. Isto evidencia que apesar do método de digestão estar adequadamente validado, ele não é indicado para análise de elementos traço em amostras de OL, devido à pequena massa de amostra usada na digestão, ao volume final da digestão e ao método de determinação dos analitos (F AAS). Já os analitos Fe e Zn encontram-se em concentrações compatíveis com o método de digestão e de detecção, podendo então ser quantificados.

## 5.2 EXTRAÇÃO DE Al, Cr, Fe, Mn, Pb E Zn EM AMOSTRAS DE OL USADO POR QUEBRA DE EMULSÃO (EPQE)

### 5.2.1 Otimização dos parâmetros da EPQE

A extração dos analitos da amostra de OL por quebra de emulsão consiste na formação de uma emulsão do tipo óleo-água, que é gerada a partir da mistura da amostra de OL dissolvida em algum solvente orgânico, e uma solução aquosa de um surfactante em meio ácido (solução extratora). Ao se aquecer a emulsão gerada a uma dada temperatura, o surfactante utilizado irá

atingir sua temperatura de ponto nuvem, formando micelas que irão promover a separação de três diferentes fases: uma fase orgânica contendo o OL residual e o solvente orgânico, uma fase de pequeno volume que é formada pelas micelas do surfactante, e a fase aquosa em meio ácido contendo as espécies inorgânicas extraídas (BRUM *et al.*, 2018; CALDAS *et al.*, 2013).

Neste contexto, a extração dos analitos foi otimizada avaliando-se os seguintes parâmetros: A concentração do surfactante (Triton X-114) e a concentração de HNO<sub>3</sub> na solução extratora, o procedimento para quebra da emulsão óleo-água, o tempo de agitação da mistura de OL com a solução extratora, o volume de solução extratora e o solvente orgânico (usado para diminuição da viscosidade do OL). Todas as etapas de otimização foram realizadas em triplicatas autênticas com ensaios do branco do método, onde o desvio padrão (SD) foi avaliado juntamente com os valores das médias para garantir a reprodutibilidade do processo de extração.

Durante o procedimento utilizado para a extração dos analitos (descrito na seção 4.6) percebeu-se que após o período de aquecimento para promover a quebra da emulsão, houve a formação do sistema trifásico onde o sobrenadante (fase 1) é constituído pelo OL residual diluído com o solvente orgânico, a fase intermediária (fase 2) é uma fase micelar rica em surfactante, e a fase inferior (fase 3) é a fase aquosa onde se encontram os analitos extraídos. Uma ilustração do processo de EPQE com a representação de cada fase formada após a quebra da emulsão está presente na Figura 11.

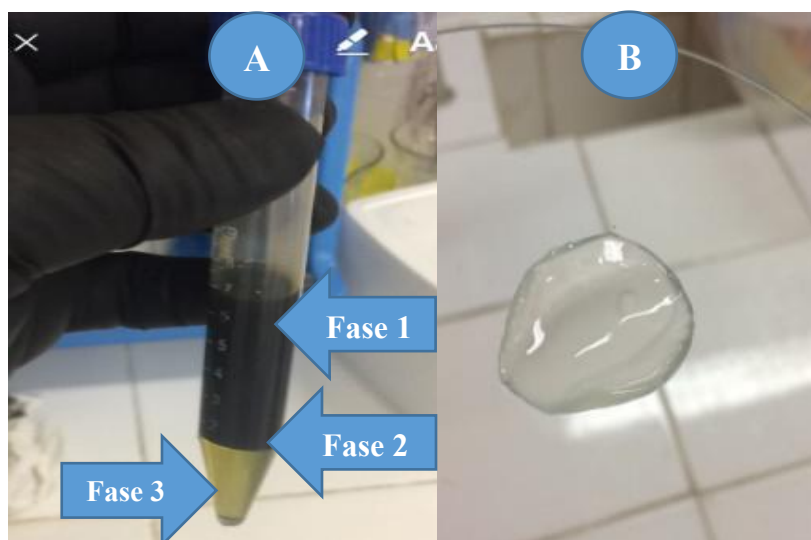
Figura 11 – Ilustração do processo de formação e quebra da emulsão durante a extração dos analitos em amostras de OL por EPQE, onde ao final é formado um sistema trifásico com o OL e solvente na fase superior, a fase micelar rica em surfactante sendo a fase intermediária, e a fase inferior sendo a solução aquosa contendo os analitos extraídos que serão determinados por F AAS.



Fonte: Próprio Autor.

Através do ensaio do branco do método foi possível remover a fase 2 (rica em surfactante) sem danificá-la (Figura 12). Em um trabalho realizado por CASSELLA *et al.* (2010) com amostras de óleo diesel é reportado que a fase rica em surfactante seria a fase mais densa e que, portanto, é encontrada como sendo a fase inferior, e não na fase intermediária como no presente trabalho. Na presença de amostra, a fase 2 possui coloração idêntica à coloração da fase 1, acreditando-se que nas condições de trabalho utilizadas houve formação de um meio micelar contendo OL e n-hexano no seu interior, que irão conferir às micelas densidades menores do que a densidade da solução aquosa (fase 3), e que, por isso, ela se encontra na interface entre o meio orgânico e o meio aquoso.

Figura 12 - A) Resultado do processo de extração na Amostra Mix após a quebra da emulsão promovida por aquecimento a 80°C por 30 minutos (1,50 mL de n-hexano, 1,50 mL de solução extratora em meio de 6,0 % m/v Triton X-114 e 2,1 molL<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub>). A Fase 1 é o sobrenadante contendo o OL, Fase 2 é a fase intermediária contendo as micelas do surfactante e a Fase 3 é a fase aquosa que contém os analitos extraídos B) Fase 2 constituída de micelas do surfactante Triton X-114 obtida no ensaio do branco do método, apresentada em um vidro de relógio.



Fonte: Próprio Autor.

Durante esta etapa do trabalho observou-se que mesmo utilizando os processos de extração descritos a seguir, a faixa de concentração da Ag nas amostras encontra-se abaixo do LD do espectrômetro de absorção atômica utilizado neste trabalho e, portanto, não foi possível realizar a otimização experimental do processo de extração para este analito.

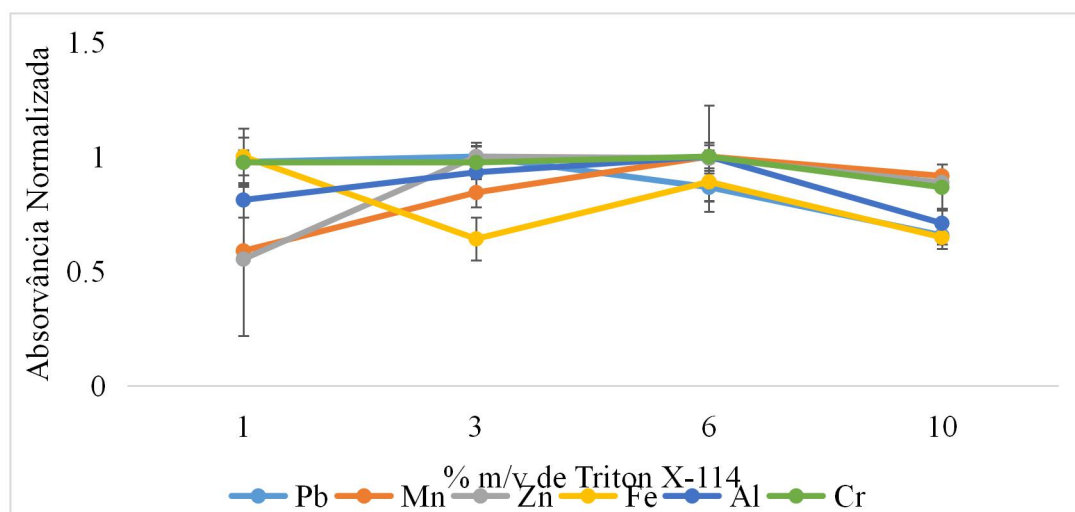
#### 5.2.1.1 Influência da concentração do surfactante na EPQE

Para verificar a influência que a concentração do Triton X-114 exerce no processo de formação da emulsão e conseqüentemente na extração dos analitos, foram realizadas extrações com concentrações deste surfactante variando entre 0, 1, 3, 6 e 10 % m/v. Concentrações acima de 10% m/v não foram verificadas, pois segundo a literatura quanto maior a concentração de surfactante, menor será o volume da solução aquosa obtida ao final da quebra da emulsão (YANG-MING *et al.*, 2015; LEITE *et al.*, 2018).



Como pode ser observado pela Figura 13, não há resultados para 0 % de Triton X-114, pois não ocorreu a formação e a quebra adequada da emulsão sem a presença do surfactante, como era esperado. Os melhores resultados para as concentrações de Triton X-114 obtidos foram de 1 % m/v para o Fe, 3 % m/v para Pb e Zn e 6 % m/v para Al, Cr e Mn. Porém, para se obter uma condição de compromisso a fim de se realizar a extração simultânea dos analitos, foi escolhido para as análises a concentração de 6 % m/v de Triton X-114, pois não há diferenças significativas entre os resultados obtidos para esta dada concentração e os valores ótimos para Fe, Pb e Zn. As tabelas com os resultados dos sinais normalizados para cada analito, que foram utilizados para as construções dos gráficos desta seção, estão presentes no Anexo A.

Figura 13 - Efeito da concentração de Triton X-114 na extração dos analitos nas amostras de OL (1,50 mL de n-hexano, 1,50 mL de solução extratora em meio de HNO<sub>3</sub> 4,3 molL<sup>-1</sup>, 30 minutos de centrifugação a 3000rpm).



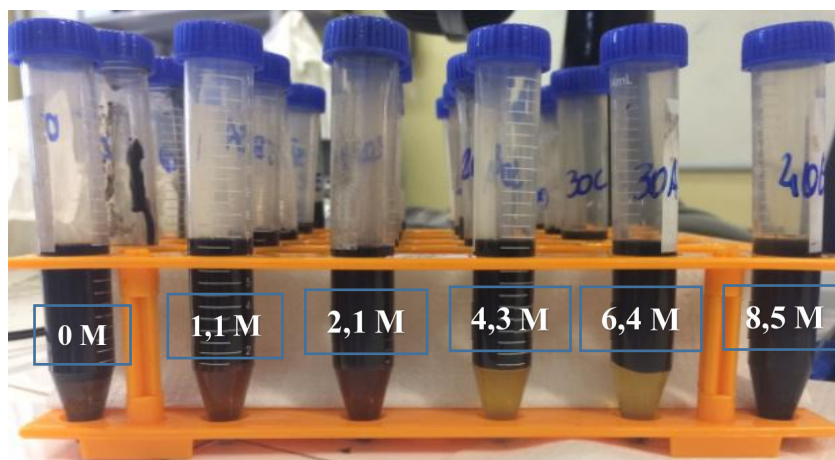
Fonte: Próprio Autor.

### 5.2.1.2 Influência da concentração do ácido nítrico na EPQE

O ácido nítrico presente na solução extratora é o responsável por garantir a extração dos analitos do meio orgânico para o meio aquoso, e por isso o estudo da influência da concentração deste ácido foi importante para garantir o sucesso da extração. Logo, foram avaliadas concentrações de HNO<sub>3</sub> entre 0,0 e 8,5 molL<sup>-1</sup> (Figuras 14 e 15). Como pode ser visto na Figura 14, a extração em que se utilizou 8,5 molL<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub> não apresentou uma quebra de

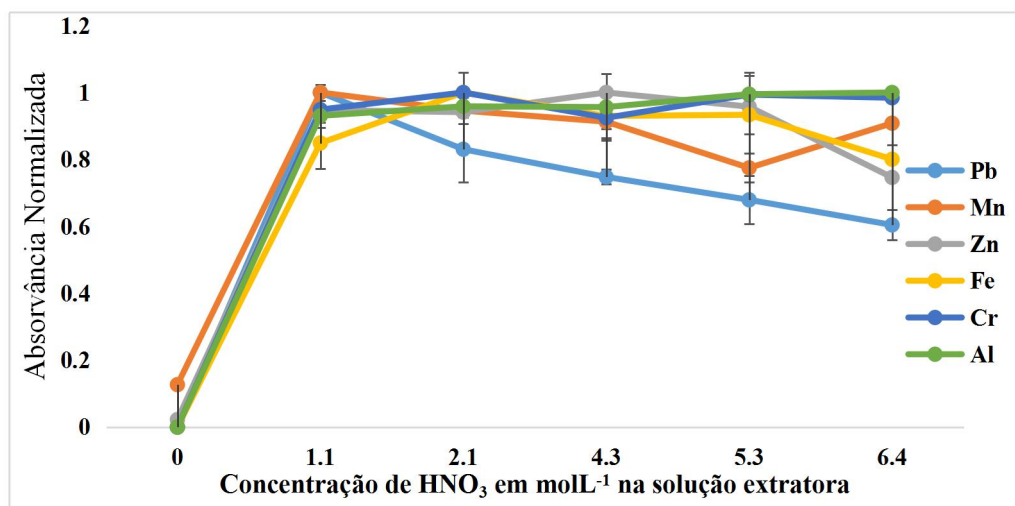
emulsão adequada, impossibilitando assim a separação da solução aquosa do meio orgânico. Por isso, não há dados para este ensaio experimental na Figura 15.

Figura 14 - Resultado da extração dos analitos por quebra de emulsão utilizando-se 0; 1,1; 2,1; 4,3; 6,4 e 8,5 molL<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub>, respectivamente da esquerda para direita.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 15 - Efeito da concentração de HNO<sub>3</sub> na extração dos analitos nas amostras de OL (1,50 mL de n-hexano, 1,50 mL de solução extratora em meio de 3,0 % m/v Triton X-114, 30 minutos de centrifugação a 3000rpm).



Fonte: Próprio Autor.

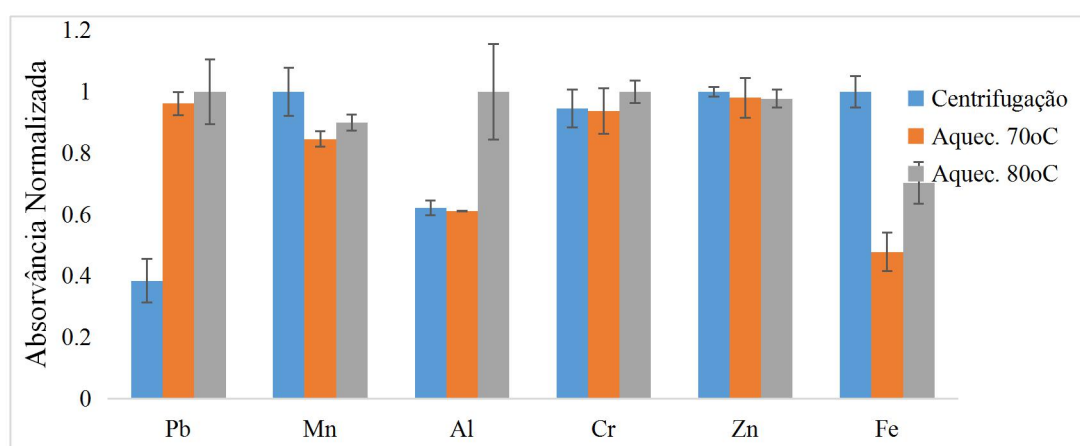
De acordo com os resultados da Figura 15 houve a geração de sinal analítico apenas para Mn e Zn a uma concentração de 0,0 molL<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub>, mostrando que estas espécies metálicas estão mais fracamente ligadas as moléculas orgânicas presentes no OL. Percebe-se que para as

diferentes concentrações de  $\text{HNO}_3$  entre 1,1 e  $6,4 \text{ molL}^{-1}$  não ocorreram diferenças significativas na extração de Al, Cr, Fe, Mn e Zn. Porém, o Pb apresentou um comportamento diferente dos demais, onde a eficiência da extração diminuiu acentuadamente com o aumento da concentração do ácido nítrico. Neste contexto, foi escolhido a concentração de  $2,1 \text{ molL}^{-1}$  de  $\text{HNO}_3$  na solução extratora, pois apresentou divisão adequada das fases com a menor concentração de  $\text{HNO}_3$  possível.

### 5.2.1.3 Influência do processo de quebra de emulsão, do volume de solução extratora e do solvente orgânico na EPQE

O processo de quebra de emulsão, que consiste na separação das fases orgânica e aquosa, pode ser realizado de duas diferentes formas: 1) Por centrifugação 2) Por aquecimento do sistema. Logo, foram avaliados a eficiência da separação das fases por centrifugação (3000 rpm por 30 minutos) e por aquecimento a 70 e  $80^\circ\text{C}$  por 30 minutos (temperaturas abaixo de  $70^\circ\text{C}$  não foram suficientes para garantir a separação das fases de forma adequada). Os resultados obtidos estão presentes na Figura 16.

Figura 16 - Efeito do processo de separação das fases na extração dos analitos nas amostras de OL promovido por centrifugação a 3000 rpm por 30 minutos e aquecimento a 70 e  $80^\circ\text{C}$  por 30 minutos (1,50 mL de n-hexano, 1,50 mL de solução extratora em meio de 3,0 % m/v Triton X-114 e  $2,1 \text{ molL}^{-1}$  de  $\text{HNO}_3$ ).

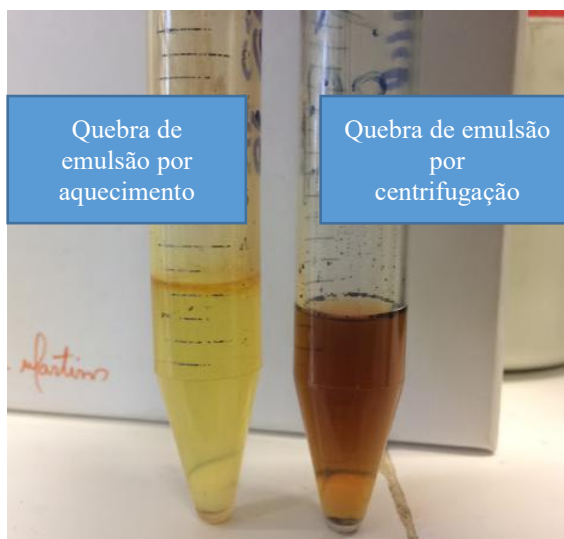


Fonte: Próprio Autor.

Apenas Fe, Mn e Zn obtiveram resultados adequados utilizando-se a centrifugação como método de separação de fases, porém, para Mn e Zn os resultados foram semelhantes aos obtidos

por aquecimento a 80°C. Para os demais elementos a separação por aquecimento mostrou-se mais adequada evidenciando que o aquecimento do sistema facilita a extração dessas espécies metálicas. Além dos valores das médias observadas para os experimentos, outro resultado chamou atenção para se utilizar a quebra de emulsão por aquecimento. Este resultado foi a diferença visual do aspecto final das amostras submetidas a aquecimento e as amostras submetidas à centrifugação, como pode ser visto na Figura 17. Portanto, a divisão de fases ficou melhor evidenciada ao se utilizar o aquecimento para promoção da quebra da emulsão, onde a coloração da solução final facilitou a remoção da fase aquosa de forma mais apropriada.

Figura 17 – Diferença no aspecto visual da EPQE da Amostra Mix utilizando 1,50 mL de n-hexano, 1,50 mL de solução extratora em meio de 3,0 % m/v Triton X-114 e 2,1 molL<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub>, com quebra de emulsão promovida por aquecimento a 80°C por 30 minutos (amostra amarelada da esquerda), e por centrifugação a 3000 rpm por 30 minutos (amostra amarronzada da direita).



Fonte: Próprio Autor.

Entretanto, é importante saber se há diferenças significativas entre os resultados obtidos para a separação das fases nas duas diferentes temperaturas. Para isso, foi realizado um teste F para a comparação das variâncias e um teste-t para a comparação das médias. Pelo resultado dos testes (Tabela 10) percebe-se que ambos os resultados são comparáveis, exceto os resultados obtidos para Al e Fe, como esperado ao se analisar o gráfico apresentado na Figura 16. Portanto, o método escolhido para separação das fases foi o aquecimento a 80°C por 30 minutos.

Tabela 10 - Comparação das médias obtidas nos ensaios de quebra de emulsão por aquecimento a 70 e 80°C.  $F_{\text{tabelado}}: 19$  ( $n_1 = 3, n_2 = 3$ )

Analitos	Aquecimento a 70°C	Aquecimento a 80°C	$F_{\text{calculado}}$	$t_{\text{calculado}}$
	Média ± SD	Média ± SD		
Al <sup>a</sup>	0,61 ± 0,01	1,00 ± 0,15	225,00	4,49
Cr <sup>b</sup>	0,94 ± 0,07	1,00 ± 0,04	3,06	0,71
Fe <sup>b</sup>	0,48 ± 0,06	0,70 ± 0,07	1,36	2,75
Mn <sup>b</sup>	0,85 ± 0,02	0,90 ± 0,03	2,25	1,73
Pb <sup>b</sup>	0,96 ± 0,03	1,00 ± 0,11	13,44	0,55
Zn <sup>b</sup>	0,98 ± 0,06	0,98 ± 0,03	4,00	0,12

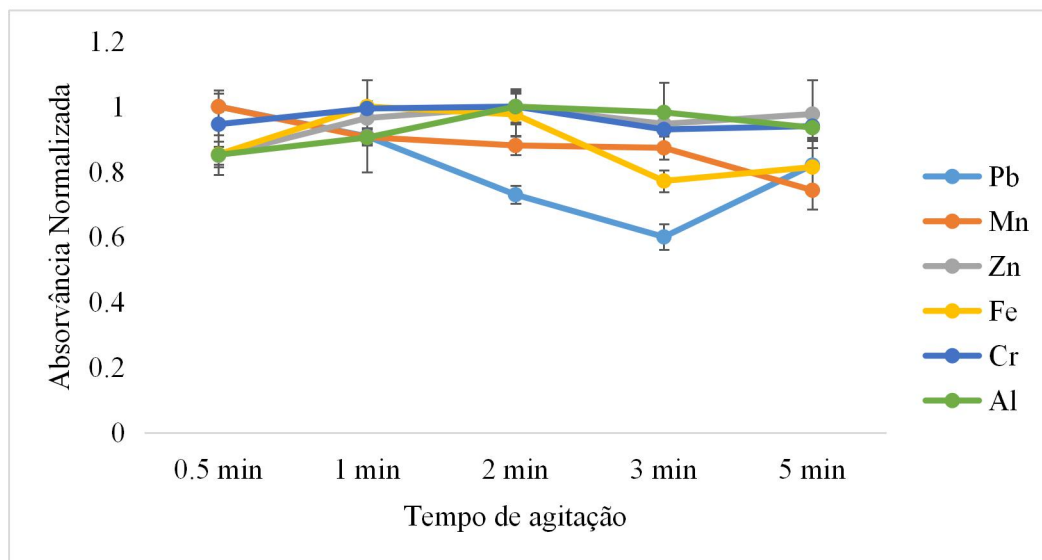
<sup>a</sup>Teste  $t$  não pareado com variância não agrupada.  $t_{\text{tabelado}}: 2,92$  ( $GL_{\text{calculado}} = 2,02$ ).

<sup>b</sup>Teste  $t$  não pareado com variância agrupada.  $t_{\text{tabelado}}: 2,13$  ( $GL = 4$ ).

Fonte: Próprio Autor.

Outro importante aspecto no desenvolvimento de um método de extração é o tempo de agitação do sistema para garantir a máxima interação dos analitos presentes na amostra original com a solução extratora, pois quanto mais eficiente for este contato, melhor será a extração dos analitos. Por isso avaliou-se o tempo da agitação promovida por um agitador vortex em cinco diferentes tempos (0,5; 1,0; 2,0; 3,0 e 5,0 minutos). Para Pb e Mn o melhor resultado foi obtido com um tempo de agitação de 30 segundos, para Fe o melhor tempo foi de 1,0 minuto e para Zn, Cr e Al o melhor resultado foi para agitação de 2,0 minutos. Contudo, não foi observado diferenças significativas entre os melhores resultados obtidos para Pb, Mn, Zn, Cr e Al e os resultados obtidos com agitação de 1,0 minuto (Figura 18) para estes analitos. Consequentemente, o tempo de agitação de 1 minuto foi escolhido para a extração dos analitos.

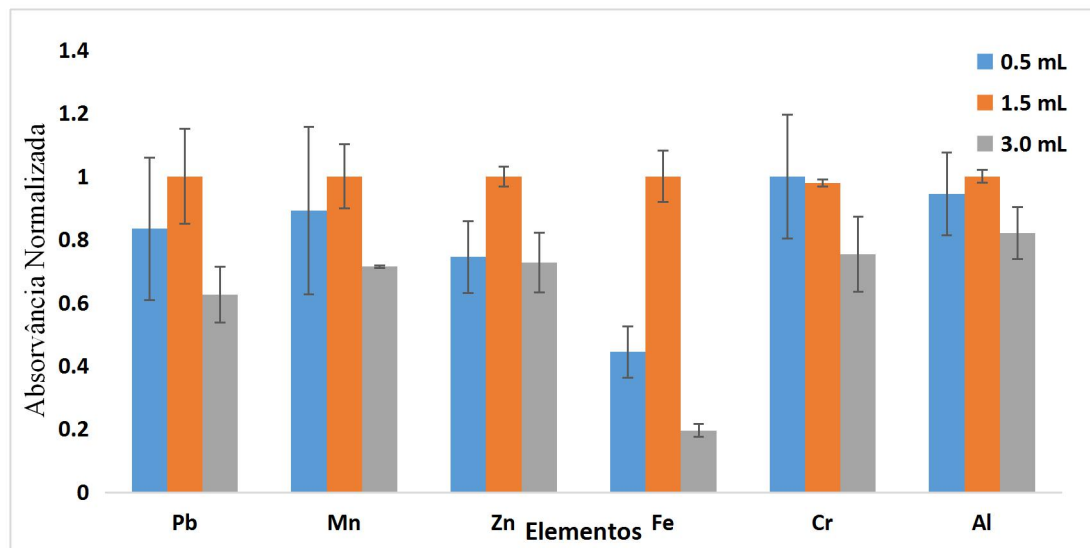
Figura 18 - Efeito do tempo de agitação na extração dos analitos nas amostras de OL (1,50 mL de n-hexano, 1,50 mL de solução extratora em meio de 3,0 % m/v Triton X-114 e 2,1 molL<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub>).



Fonte: Próprio Autor.

O volume de solução extratora também foi avaliado para a obtenção da melhor condição de extração dos analitos. Para isto, foram realizadas extrações com três diferentes volumes de solução extratora (0,5; 1,5 e 3,0 mL). Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 19 onde pode ser notado que para todos os analitos o melhor volume foi de 1,5 mL de solução extratora. Nota-se também que para o volume de 0,5 mL de solução extratora os valores dos desvios padrão de cada ensaio foram inadequados, o que pode ser explicado pela dificuldade de remover a fase aquosa de pequeno volume ao fim da extração, fazendo com que a precisão dos resultados obtidos fosse prejudicada.

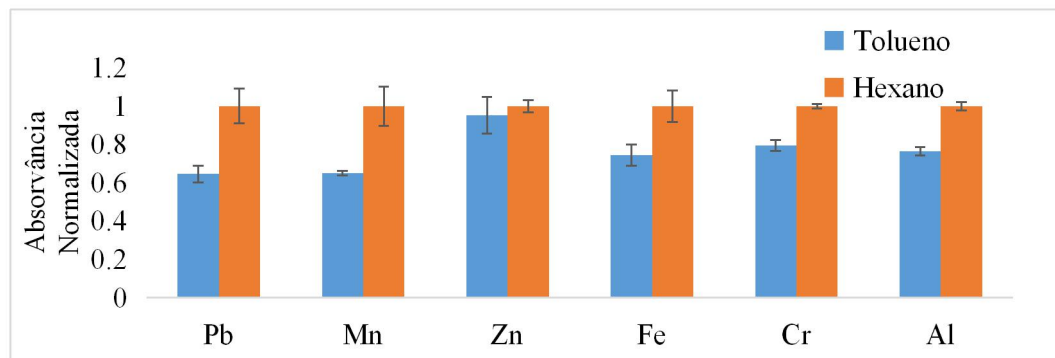
Figura 19 - Efeito do volume de solução extratora na extração dos analitos nas amostras de OL (1,50 mL de n-hexano, solução extratora em meio de 3 % m/v Triton X-114 e 2,1 molL<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub>).



Fonte: Próprio Autor.

Por fim, foi avaliado o efeito do solvente orgânico na extração. O uso de um solvente orgânico é indicado para diminuir a viscosidade do OL facilitando o processo de mistura da amostra e a solução extratora, melhorando assim a extração dos analitos (YANG-MING *et al.*, 2015; LEITE *et al.*, 2018). Foram avaliados dois tipos diferentes de solventes orgânicos (tolueno e n-hexano), onde foi observado que o n-hexano apresentou melhores resultados no processo de extração (Figura 20), além de ser um solvente que apresenta uma maior facilidade de manipulação.

Figura 20 - Efeito do solvente orgânico na extração dos analitos nas amostras de OL (1,50 mL do respectivo solvente orgânico, 1,50 mL de solução extratora em meio de 3 % m/v Triton X-114 e 2,1 molL<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub>).



Fonte: Próprio Autor.

Após os testes de otimização, as melhores condições de extração foram obtidas, percebeu-se que pelo método proposto além da extração dos analitos, houve também a pré-concentração dos mesmos, sendo a Ag o único analito cuja concentração extraída das amostras continuou abaixo do LD e LQ do F AAS. Além disso, o processo de extração se mostrou uma alternativa adequada para análises de rotina uma vez que um maior número de amostras pode ser analisado em um menor espaço de tempo, garantindo assim uma maior frequência analítica.

### 5.2.2 Calibração Instrumental para Determinação dos Analitos Extraídos e Figuras de Mérito da EPQE

Para a calibração instrumental nesta etapa do trabalho, foram feitas curvas analíticas para Al, Cr, Fe, Mn, Pb e Zn utilizando-se a solução do branco de extração (sobreposição de matriz), para manter uma maior similaridade físico-química entre as amostras de leitura e a curva analítica. Porém, devido à falta da correção de fundo (pois a lâmpada de Deutério queimou), que fora utilizada durante as etapas anteriores do trabalho, algumas mudanças se fizeram necessárias como a mudança do comprimento de onda usado para a determinação do Pb. Esta mudança no comprimento de onda do Pb para 283,3 nm acarretou em uma perda de sensibilidade instrumental, além de acarretar em uma perda de precisão entre as replicatas instrumentais.

Portanto, foram construídas curvas analíticas utilizando a solução do branco de amostra, com concentração variando entre (0,0 mgL<sup>-1</sup> – 0,4 mgL<sup>-1</sup> – 0,7 mgL<sup>-1</sup> – 1,0 mgL<sup>-1</sup> – 1,3 mgL<sup>-1</sup> – 1,6 mgL<sup>-1</sup> – 1,9 mgL<sup>-1</sup>) para Cr, Fe, Mn, Pb e Zn. Para a quantificação de Al, todas as soluções das curvas analíticas e das amostras foram preparadas em meio de 0,20 % m/v de KCl, e a faixa



linear foi de (0,0 mgL<sup>-1</sup> – 2,5 mgL<sup>-1</sup> – 5,0 mgL<sup>-1</sup> – 10,0 mgL<sup>-1</sup> – 15,0 mgL<sup>-1</sup> – 20,0 mgL<sup>-1</sup> – 25,0 mgL<sup>-1</sup>). Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 11. Pela análise dos dados presentes na Tabela 11, pode-se afirmar que as curvas analíticas de sobreposição de matriz foram devidamente validadas, podendo ser utilizadas como um bom modelo de previsão para a determinação dos analitos deste trabalho.

Tabela 11 - Testes de Shapiro-Wilk, Cochran e Análise de Variância a 95% de confiança para as curvas analíticas feitas na solução do branco de extração.  $W_{tab} = 0,892$ ;  $C_{tab} = 0,684$ ;  $F_{(falta\ de\ ajuste)_{tab}} = 3,26$  ( $GL_1 = 4$ ,  $GL_2 = 12$ );  $F_{(significância\ do\ modelo)_{tab}} = 4,49$  ( $GL_1 = 1$ ,  $GL_2 = 16$ )

	$W_{calculado}$	$C_{calculado}$	Falta de Ajuste $F_{calculado}$	Significância do Modelo $F_{calculado}$	Inclinação	Intercepto	$R^2$
Al	0,901	0,360	0,127	1780,0	0,0087	0,0033	0,9997
Cr	0,894	0,269	0,0063	1193,1	0,0604	0,0043	1,0000
Fe	0,916	0,359	0,153	190,9	0,0538	0,0042	0,9988
Mn	0,947	0,522	0,077	237,2	0,1157	0,0050	0,9993
Pb	0,925	0,488	0,237	170,3	0,0106	0,0025	0,9970
Zn	0,974	0,416	0,431	274,8	0,2888	0,0178	0,9972

Fonte: Próprio Autor.

Para avaliar o efeito de matriz sobre a determinação dos analitos foram construídas em triplicatas autênticas a curva de sobreposição de matriz e a curva de adição de padrão (Figura 21). Ambas as curvas foram comparadas, onde pode ser notado pela diferença de inclinação das retas um pequeno efeito de matriz, que não é significativo dentro da faixa de concentração estudada, como pode ser corroborado utilizando-se o teste *t* de Student em um intervalo de 95% de confiança (Tabela 12). Portanto, as análises foram conduzidas utilizando-se este método de calibração por sobreposição de matriz. Este resultado demonstra que o método de extração otimizado é adequado para extração dos analitos de interesse sem efeitos de matriz significativos.

Tabela 12 - Resultado para a comparação das médias obtidas para as inclinações das curvas analíticas (CA) de sobreposição de matriz feitas utilizando a solução do branco de extração e curvas de adição de padrão (AP) para cada analito determinado por F AAS após EPQE. Os testes estatísticos (Teste F e Teste *t* não pareado com variâncias agrupadas) foram realizados a 95% de confiança com  $n = 3$ .  $F_{\text{tab}} = 19,00$  ( $n_1 = 3, n_2 = 3$ )

	Curva	Inclinação	Intercepto	R <sup>2</sup>	Variância da Inclinação	F <sub>calc</sub>	t <sub>calc</sub>
Al <sup>a</sup>	CA	0,0087	0,0027	0,9997	$2,53 \times 10^{-7}$	50,67	2,67
	AP	0,0094	0,0097	0,9999	$5,00 \times 10^{-9}$		
Cr <sup>b</sup>	CA	0,0604	0,0043	1,0000	$1,69 \times 10^{-6}$	3,41	1,29
	AP	0,0630	0,0172	0,9994	$5,78 \times 10^{-6}$		
Fe <sup>b</sup>	CA	0,0601	0,0065	0,9997	$1,42 \times 10^{-6}$	3,15	0,107
	AP	0,0606	0,0207	0,9904	$2,64 \times 10^{-6}$		
Mn <sup>c</sup>	CA	0,1251	0,0029	0,9986	$2,71 \times 10^{-5}$	43,21	0,183
	AP	0,1231	0,0140	0,9944	$2,64 \times 10^{-6}$		
Pb <sup>b</sup>	CA	0,0123	0,0068	0,9985	$1,97 \times 10^{-6}$	1,59	0,114
	AP	0,0132	0,0094	0,9974	$1,24 \times 10^{-6}$		
Zn <sup>b</sup>	CA	0,2643	0,0280	0,9967	$1,42 \times 10^{-2}$	1,72	0,837
	AP	0,2799	0,0515	0,9961	$1,87 \times 10^{-2}$		

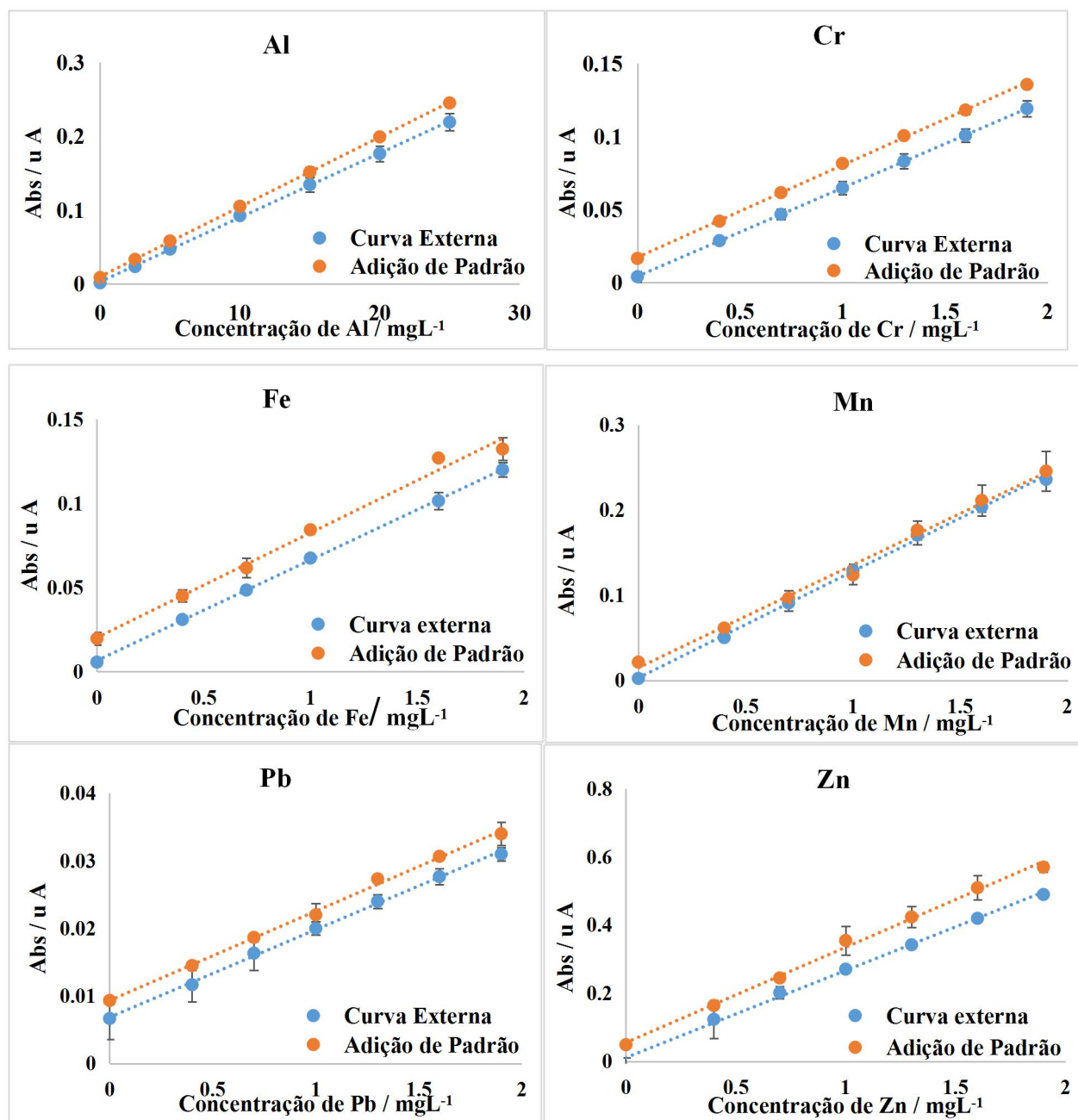
<sup>a</sup>Teste *t* não pareado com variância não agrupada.  $t_{\text{tabelado}}: 2,92$  ( $GL_{\text{calculado}} = 2,08$ ).

<sup>b</sup>Teste *t* não pareado com variância agrupada.  $t_{\text{tabelado}}: 2,13$  ( $GL = 4$ ).

<sup>c</sup>Teste *t* não pareado com variância não agrupada.  $t_{\text{tabelado}}: 2,92$  ( $GL_{\text{calculado}} = 2,10$ ).

Fonte: Próprio Autor.

Figura 21 - Comparação da curva externa por sobreposição de matriz e curva de adição de padrão de Al, Cr, Fe, Mn, Pb e Zn, referente ao procedimento de EPQE e determinação por F AAS.



Fonte: Próprio Autor.

Para analisar a sensibilidade instrumental, foi calculado também a concentração característica para cada analito (Equação 4). Os resultados calculados experimentalmente, assim como os valores instrumentais indicados pelo fabricante do equipamento estão apresentados na Tabela 13.

Segundo informa o manual do F AAS, ao se utilizar a segunda linha espectral do Pb (283,3 nm) haverá uma queda de 2,5 vezes da sensibilidade analítica. Ao se comparar o valor de  $C_0$  obtida para o Pb nesta etapa (Tabela 14) com o valor de  $C_0$  apresentado na Tabela 8, pode-se perceber que houve uma queda de sensibilidade de aproximadamente 2,8 vezes, sendo o Pb o único analito que apresentou uma queda de sensibilidade maior que 2 vezes sem a utilização da correção do sinal de fundo, como pode ser verificado comparando-se os valores de  $C_0$  dos demais analitos presentes nas Tabelas 8 e 13.

Tabela 13 - Valores das concentrações características,  $C_0$  (mgL<sup>-1</sup>)

	Al	Cr	Fe	Mn	Pb	Zn
$C_0$ Calculada	0,508	0,073	0,081	0,038	0,415	0,015
$C_0$ Fabricante	0,300	0,050	0,050	0,020	0,070	0,010

Fonte: Próprio Autor.

Os LDs e LQs foram calculados e estão apresentados na Tabela 14. Nota-se que pelo método da EPQE utilizando a calibração instrumental descrita, os valores de LD e LQ, tanto instrumentais quanto do método estão compatíveis com a concentração dos analitos em nível traço nas amostras de OL usados, permitindo então a determinação destas espécies por F AAS. Referente ao método de EPQE, o LD variou de 0,013 a 0,232 mg Kg<sup>-1</sup> e o LQ variou entre 0,380 e 0,700 mg Kg<sup>-1</sup> para todos os analitos. O analito que apresentou os menores valores de LD e LQ foi Zn, sendo este o analito que apresentou maior sensibilidade, como pode ser observado pelo valor da inclinação da curva analítica deste elemento e também pelo seu valor de  $C_0$ . Já o analito com maior valor de LD e LQ foi o Al que apresentou menor sensibilidade, como indicado pelos valores de inclinação da curva analítica e  $C_0$ .

Tabela 14 - Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) instrumentais e do método (n = 10)

Analito	Instrumental/ mg L <sup>-1</sup>		Método/ mg kg <sup>-1</sup>	
	LD	LQ	LD	LQ
Al	0,162	0,489	0,231	0,700
Cr	0,081	0,246	0,116	0,351
Fe	0,104	0,315	0,148	0,499
Mn	0,023	0,071	0,034	0,102
Pb	0,052	0,159	0,075	0,227
Zn	0,009	0,027	0,013	0,038

Fonte: Próprio Autor.

Para avaliar a precisão do processo de extração, foi realizado extrações em nove replicatas autênticas, onde a precisão foi então avaliada pelos valores de desvio padrão relativo (Tabela 15). Os valores obtidos para os ensaios de precisão estão de acordo com os valores de precisão reportados na literatura (CALDAS *et al.*, 2013), para amostras semelhantes às amostras de trabalho utilizando o método de extração proposto. No trabalho de Caldas *et al.* (2013), onde amostras de OL foram analisadas por F AAS após quebra de emulsão, foi reportado valores de RSD para a determinação de Mn e Fe variando entre 4,0 e 15,4% na determinação de Mn, e entre 1,6 e 11,6 na a determinação de Fe.

Nota-se que a melhor precisão na extração foi observada para o Cr, seguida por Zn > Al > Fe > Mn > Pb. Devido à falta da correção do sinal de fundo nesta etapa do trabalho, percebeu-se que houve uma maior variação entre as replicatas instrumentais obtidas com a presença da correção do sinal de fundo, mostrando que este fator pode também ter contribuído para os valores de RSD mais altos, como o do Pb. Isto também pode ser evidenciado pelo valor de RSD do Cr (5,50 %), pois este elemento é o único dentre os analitos investigados que não necessita de correção de fundo ( $\lambda > 350$  nm), e consequentemente foi o analito que apresentou menor RSD.

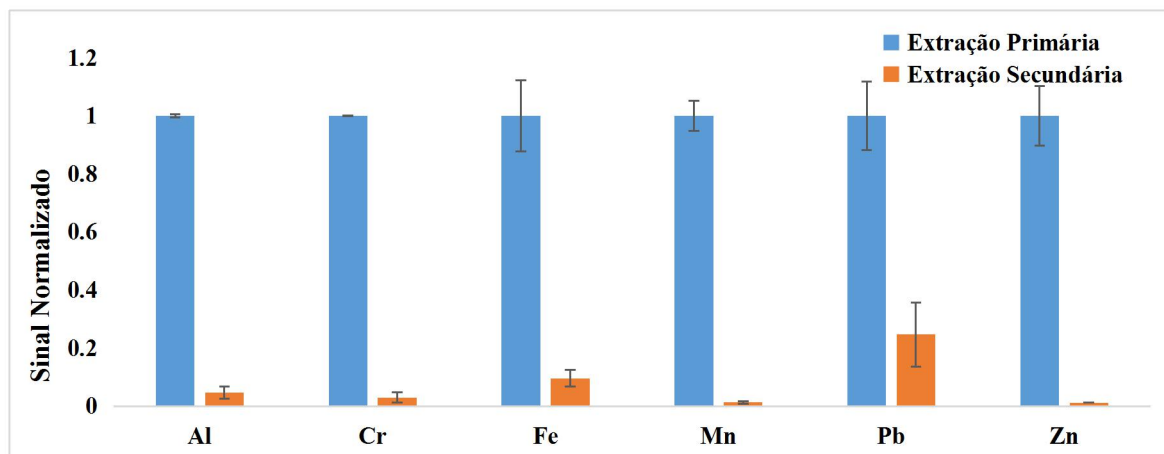
Tabela 15 – Resultado do desvio padrão relativo para a extração por quebra de emulsão na Amostra Mix, com n = 9

Analito	RSD/ %
Al	7,95
Cr	5,50
Fe	9,01
Mn	9,33
Pb	9,51
Zn	6,14

Fonte: Próprio Autor.

A exatidão do método de extração pode ser avaliada pelo ensaio de adição e recuperação de analito. Porém, considerando as características das amostras investigadas (matriz orgânica), o padrão adicionado na amostra deve ser um padrão organometálico que pode ser dissolvido nas amostras de OL. Apesar das tentativas, não foi possível obter este tipo de padrão analítico, e nesse caso não seria adequado realizar o ensaio de adição e recuperação com padrões aquosos. Outra maneira de se obter resultados a respeito da exatidão de um método é pela análise de uma amostra de referência certificada (CRM) ou a comparação dos valores obtidos pelo método proposto com os valores obtidos por um método de referência. Neste sentido, a digestão ácida das amostras foi otimizada para atuar como um método de referência, uma vez que realiza a decomposição da matéria orgânica proveniente da amostra, e também a mineralização dos seus constituintes inorgânicos. Apesar do método de digestão ter sido otimizado e validado, ele também não pode ser usado como um método de referência devido aos altos LDs para Al, Cr, Mn e Pb (Tabela 9). Logo, para avaliar a exatidão da EPQE foi realizado um ensaio experimental de extração secundária, ou seja, o óleo residual proveniente da extração foi submetido novamente às mesmas etapas de extração avaliando assim a eficiência da extração.

Figura 22 – Extração primária e extração secundária realizadas na Amostra Mix (1,50 mL de n-hexano, 1,50 mL de solução extratora em meio de 3 % m/v Triton X-114 e 2,1 molL<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub>).



Fonte: Próprio Autor.

Nota-se pela Figura 22 que uma única extração foi suficiente para determinar os teores de Al, Cr, Mn e Zn na amostra em estudo (restando menos do que 5 % destes analitos ao final da primeira extração). Mais uma vez, este resultado corrobora o fato de Mn e Zn serem os elementos mais lábeis, sendo, portanto, mais fáceis de serem extraídos da amostra de OL para a solução aquosa (mesmo sem a utilização de HNO<sub>3</sub> na solução extratora, como demonstrado na Figura 15, seção 5.2.1.2). Porém, Fe e Pb não foram extraídos adequadamente na primeira extração, fazendo com que houvesse ainda uma quantidade residual elevada, que ainda pode ser detectada na segunda extração (cerca de 10% e 25% para Fe e Pb, respectivamente, Anexo A). Este comportamento era de certa forma esperado para o Pb, uma vez que a eficiência da sua extração decaiu acentuadamente com o aumento da concentração de HNO<sub>3</sub> na solução extratora, como abordado na seção 5.2.1.2. Contudo, a concentração de 1,1 molL<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub> ideal para extração do Pb não foi adequada para realização da extração, pois a divisão das fases não foi apropriada, como visto na Figura 14.

### 5.2.3 Aplicação do Método Otimizado no Conjunto de Amostras Obtidas

A Tabela 16 traz a comparação entre os dois métodos de preparo de amostra otimizados neste trabalho para determinação de Al, Cr, Fe, Mn, Pb e Zn em amostras de OL usados. Nota-se, portanto, que o método EPQE apresenta diversas vantagens ao método de digestão ácida (DA),

uma vez que o volume de reagentes, tempo total do preparo de amostras e a estimativa do valor por amostra é menor. Isto contribui para um aumento na frequência analítica e diminuição de custos, reagentes e energia, o que é favorável para se adequar as análises de OL usados aos padrões da química verde, além de ser um método vantajosos para análises de rotina. Uma desvantagem do método de EPQE em relação a digestão ácida é a massa de amostra utilizada (3,50 g) em cada replicata, que dependendo da disponibilidade da amostra pode ser uma limitação.

Tabela 16 – Comparação entre os dois métodos de preparo de amostra desenvolvidos neste trabalho (DA, digestão ácida; EPQE, extração por quebra de emulsão) para a determinação de Al, Cr, Fe, Mn, Pb e Zn em amostras de OL por F AAS

	DA	EPQE
Massa de Amostra	0,350g	3,500g
Reagentes	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Triton X-114, HNO <sub>3</sub> e n-Hexano
Volume Total de Reagentes	20,0 mL	2,63 mL
Tempo	25 horas	40 minutos
Temperatura de Aquecimento	250°C	80°C
Determinação por F AAS	Fe e Zn	Al, Cr, Fe, Mn, Pb e Zn
Estimativa de Custo por Amostra	R\$ 7,21	R\$ 0,94

<sup>a</sup> Volume total dos reagentes para DA: 4,00 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 12,00 mL de HNO<sub>3</sub> e 4,00 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

<sup>b</sup> Volume total dos reagentes para EPQE: 0,09 mL de Triton X-114, 1,50 mL de Hexano e 0,23 mL de HNO<sub>3</sub>.

<sup>c</sup> Os valores e preços para cada reagentes foram verificados no site da Sigma - Aldrich (Merck), no dia 16/12/2018. Fonte: Próprio Autor.

O método otimizado de extração por quebra de emulsão (EPQE) foi aplicado nas amostras, com análises em triplicatas autênticas. Os resultados obtidos estão dispostos nas tabelas 17 e 18, bem como os resultados obtidos pelo método de referência (digestão ácida em chapa de aquecimento, DA).



Tabela 17 – Resultados obtidos para a determinação de Al, Cr, Mn e Pb nas amostras obtidas após a extração por quebra de emulsão (EPQE) e após digestão ácida (DA). Resultados expressos em mg Kg<sup>-1</sup> (média ± desvio padrão, n = 3)

Amostra	Al		Cr		Mn		Pb	
	EPQE	DA	EPQE	DA	EPQE	DA	EPQE	DA
Mix	5,82 ± 0,46	< LD	0,89 ± 0,05	< LD	0,91 ± 0,08	< LD	0,90 ± 0,09	< LD
OL <sub>1</sub>	8,00 ± 0,27	< LD	0,54 ± 0,02	< LD	2,07 ± 0,04	< LD	0,71 ± 0,04	< LD
OL <sub>2</sub>	1,50 ± 0,18	< LD	0,39 ± 0,04	< LD	0,61 ± 0,04	< LD	0,36 ± 0,06	< LD
OL <sub>3</sub>	1,34 ± 0,01	< LD	< LD	< LD	0,32 ± 0,01	< LD	0,18 ± 0,01	< LD
OL <sub>4</sub>	12,50 ± 0,45	< LD	1,98 ± 0,02	< LD	1,08 ± 0,02	< LD	1,79 ± 0,19	< LD

\*Resultado obtido para determinação do Pb na amostra OL<sub>3</sub> é uma estimativa, pois sua concentração se encontra entre o LD e o LQ do método. Fonte: Próprio Autor.

Tabela 18 – Resultados obtidos para a determinação de Fe e Zn nas amostras obtidas após a extração por quebra de emulsão (EPQE) e após digestão ácida (DA). Resultados expressos em mg Kg<sup>-1</sup> (média ± desvio padrão, n = 3)

Amostra	Fe		Zn	
	EPQE	DA	EPQE	DA
Mix	38,64 ± 1,64	51,7 ± 2,10	571,65 ± 48,39	564,1 ± 31,8
OL <sub>1</sub>	23,96 ± 2,43	37,02 ± 3,38	875,55 ± 46,31	1056,21 ± 25,91
OL <sub>2</sub>	12,81 ± 2,18	25,28 ± 2,24	369,99 ± 62,52	153,52 ± 1,59
OL <sub>3</sub>	0,58 ± 0,05	ND	1103,5 ± 72,09	ND
OL <sub>4</sub>	73,06 ± 3,55	ND	751,32 ± 51,36	ND

ND: Não determinado. Fonte: Próprio Autor.

Pode ser notado pelos dados das Tabelas 17 e 18 que em todas as amostras o Zn foi a espécie majoritária dentre os analitos estudados. A ordem de concentração dos analitos nas amostras estudadas foi de  $Zn > Fe > Al > Mn$ , seguidos por Pb e Cr que tiveram valores próximos de concentração nas amostras analisadas, lembrando que as amostras foram obtidas em diferentes lugares e são de diferentes tipos de veículos (caminhão e carros). Isto demonstra que as espécies metálicas que se acumulam no OL no decorrer da vida útil do automóvel podem ser provenientes de um mesmo tipo de liga metálica que compõe o sistema automotivo.

Apenas na análise da amostra OL<sub>3</sub> (óleo automotivo novo) não foi possível quantificar com precisão o teor de Pb, uma vez que o seu valor de concentração está entre o LD e LQ do método (0,075 e 0,227 mgKg<sup>-1</sup>, respectivamente). Além disso, nesta amostra, não houve a detecção do Cr. Isto sugere que a fonte destas espécies metálicas em amostras de OL está predominantemente ligada ao desgaste dos motores e ligas metálicas, que causa o acúmulo desses elementos no OL usado. Apesar das concentrações de Pb e Cr terem sido as menores dentre os analitos extraídos, há uma preocupação devido a ampla utilização do OL, principalmente em regiões urbanas, o que pode favorecer o aumento da ocorrência desses elementos na forma de MPA, o que deve ser tratado com maior rigor pelas autoridades competentes (MOHR *et al.*, 2017; DALLMANN *et al.*, 2014; PIRJOLA *et al.*, 2015).

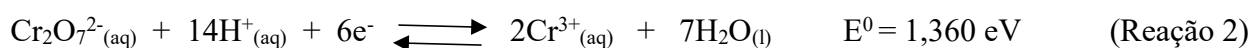
Dentre os analitos determinados, o Zn foi o único analito cuja concentração na amostra de OL<sub>3</sub> foi maior que nas demais. Alguns compostos organometálicos a base de Zn, tal como o ZnDDP são incorporados aos OL como aditivos químicos que melhoram o desempenho dos óleos atuando como antioxidantes, inibidor de corrosão e detergente. Além disso, o Zn também é um elemento que é incorporado ao óleo pelo desgaste do sistema, justificando o alto teor deste elemento encontrado nas amostras de OL. A presença de Fe no óleo novo pode estar relacionada a contaminações no processo de fabricação, e também à presença desta espécie metálica no petróleo bruto. Porém, as altas concentrações de Fe nos OLs usados devem-se aos desgastes das ligas metálicas que compõe os motores. Apesar de existirem aditivos químicos que contenham Pb, a principal fonte deste elemento em amostras de OL é uma liga metálica chamada de *modified gunmetal*, que é usada em mancais de veículos automotivos, onde a quantidade de Pb neste tipo de liga pode variar de 1 a 6 % em massa. Outros elementos tais como Ag, B, Bi, Ca, Cd, Cr, e P são adicionados a OLs em concentrações muito baixas para melhorar o desempenho do processo de lubrificação. Al, Cr e Mn são espécies metálicas que também são incorporadas aos OLs

através do desgaste de motores e mancais durante o uso dos automóveis (RUDENKO & BANDYOPADHYAY, 2013; SILVEIRA *et al*, 2010; AUCÉLIO *et al*, 2007).

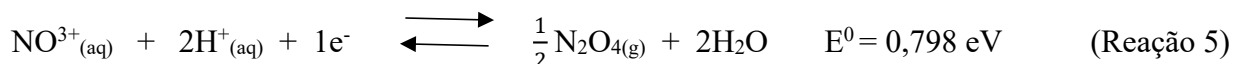
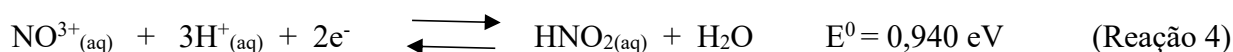
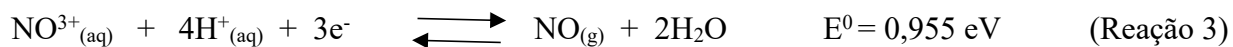
### 5.3 ESTUDO SOBRE A PRESENÇA DE Cr(III) E Cr(VI) NAS AMOSTRAS DE OL USADO

#### 5.3.1 Estudo Sobre a presença de Fe(II) e Fe(III) nas amostras de OL

Um dos grandes desafios para a realização de um estudo de especiação química é a otimização de um método de preparo de amostra que garanta a integridade química das espécies de interesse. Portanto, devido a um conhecimento prévio de parte da composição química da amostra obtida na seção 5.2.3, percebe-se um importante fator a ser considerado para um estudo de especiação de Cr. As amostras analisadas contém um alto teor de Fe, que pode interagir com íons de Cr, a depender da forma química de ambas as espécies. É conhecido que espécies de Cr(VI) oxidam espontaneamente espécies de Fe(II) a Fe(III) em soluções aquosas ácidas, como pode ser notado pelo valor dos potenciais de redução padrão das espécies de Fe e Cr apresentados pelas reações 1 e 2 (HAMILTON *et. al.*, 2018; PALUCH *et. al.*, 2017).

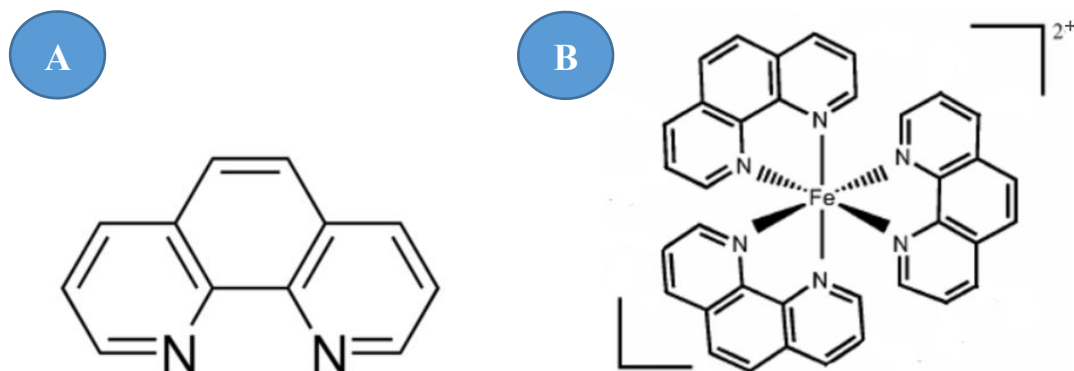


Logo, é necessário monitorar os teores de Fe(II) e Fe(III) durante as etapas de extração dos analitos por quebra de emulsão, para evitar que, caso haja espécies de Fe(II) originalmente nas amostras, estas espécies não causem a inter-conversão de Cr(VI) em Cr(III). Durante o processo de extração por quebra de emulsão é utilizado uma solução extratora contendo 2,10 molL<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub>, que por sua vez é um ácido com alto poder oxidante como pode ser visto pelos potenciais de redução padrão apresentados pelas reações 3-5. Devido ao poder oxidante do HNO<sub>3</sub>, durante a etapa de extração dos analitos da amostra, é possível que as espécies de Fe(II) sejam completamente oxidadas a Fe(III), sem, contudo, reagir com as possíveis espécies de Cr. Por sua vez, o ácido nítrico não é capaz de oxidar as espécies de Cr(III) a Cr(IV) em soluções aquosas, não havendo na literatura dados que reportam a oxidação de Cr(III) a Cr(VI) por HNO<sub>3</sub> em soluções aquosas de surfactantes não iônicos, como o Triton X-114.



Portanto, para avaliar a presença das diferentes espécies químicas de Fe presente nas amostras de OL, recorreu-se a um método já conhecido para determinação espectrofotométrica na região do UV-Vis de Fe(II), através da sua reação de complexação com a orto-fenantrolina (1,10-fenantrolina). O complexo formado (Figura 23), de coloração alaranjada, possui absorvância característica na região do visível (511 nm). Íons Fe(III) não formam complexos estáveis com a orto-fenantrolina, fazendo possível a utilização deste método para a obtenção de informação sobre a presença de íons de Fe(II) e Fe(III) nas amostras (ELMAGIRBI *et al.*, 2012).

Figura 23 – A) Estrutura molecular do composto 1,10-fenantrolina (também conhecida como orto-fenantrolina ou o-fenantrolina), utilizado na determinação espectrofotométrica de Fe (II). B) Complexo formado por íons Fe (II) com o-fenantrolina.

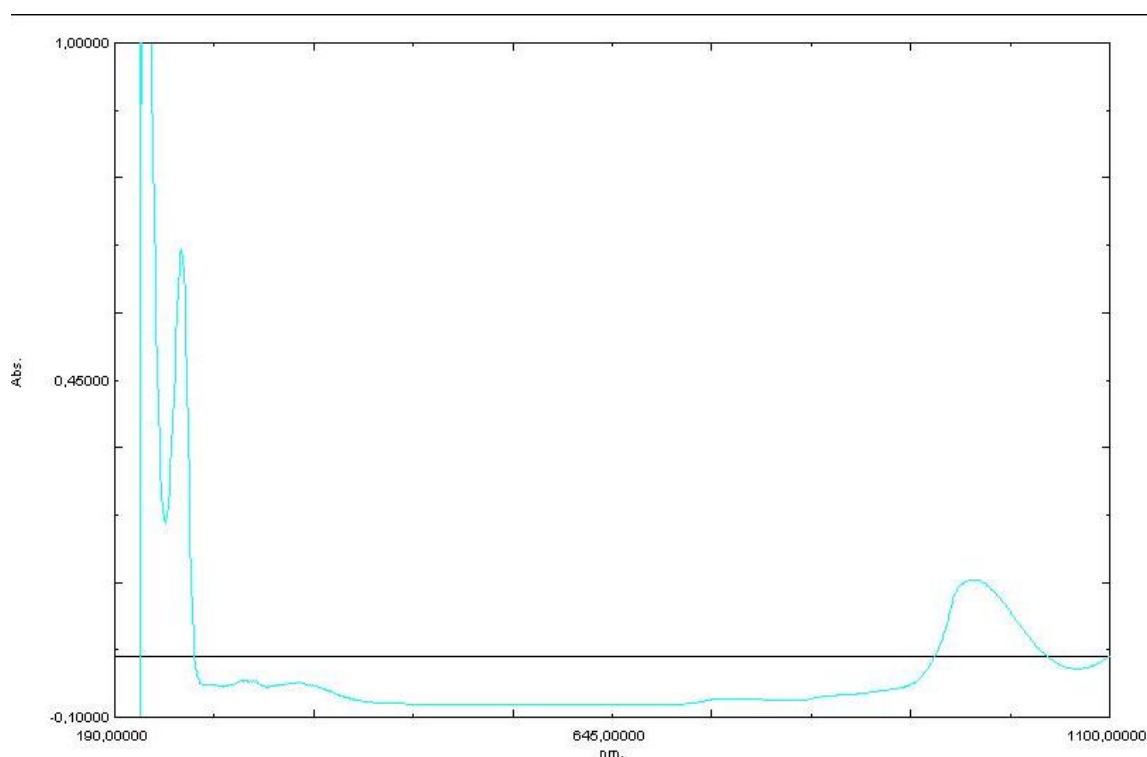


Fonte: Elaborado pelo autor.

Como este estudo teve por finalidade realizar a determinação espectrofotométrica das espécies de Fe extraídos das amostras de OL por quebra de emulsão, um primeiro ensaio experimental foi realizado, a fim de se obter o espectro de absorvância UV-Vis do Triton X-114, para verificar se o referido composto possui alguma banda de absorção próxima a 511 nm, que é o comprimento de onda utilizado para a determinação do complexo [Fe(1,10-fenantrolina)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>.

Para a obtenção do espectro de absorvância do Triton X-114, foi preparado uma solução de Triton X -114 a 0,04% m/v, em meio de HCl 1,01 molL<sup>-1</sup>. Esta solução foi introduzida em uma cubeta de quartzo, e foram feitas medidas nos comprimentos de onda variando entre 200 e 1100 nm. Como pode ser visto pela Figura 24, o composto Triton X-114 não possui nenhuma banda de absorção na região de interesse na concentração estudada, não apresentando, portanto, uma fonte de interferência espectral na determinação de Fe(II).

Figura 24 – Espectro de absorvância na região do UV-Vis (200 a 1100 nm) de uma solução de Triton X-114 a 0,04 % m/v em meio de HCl 1,01 molL<sup>-1</sup>.



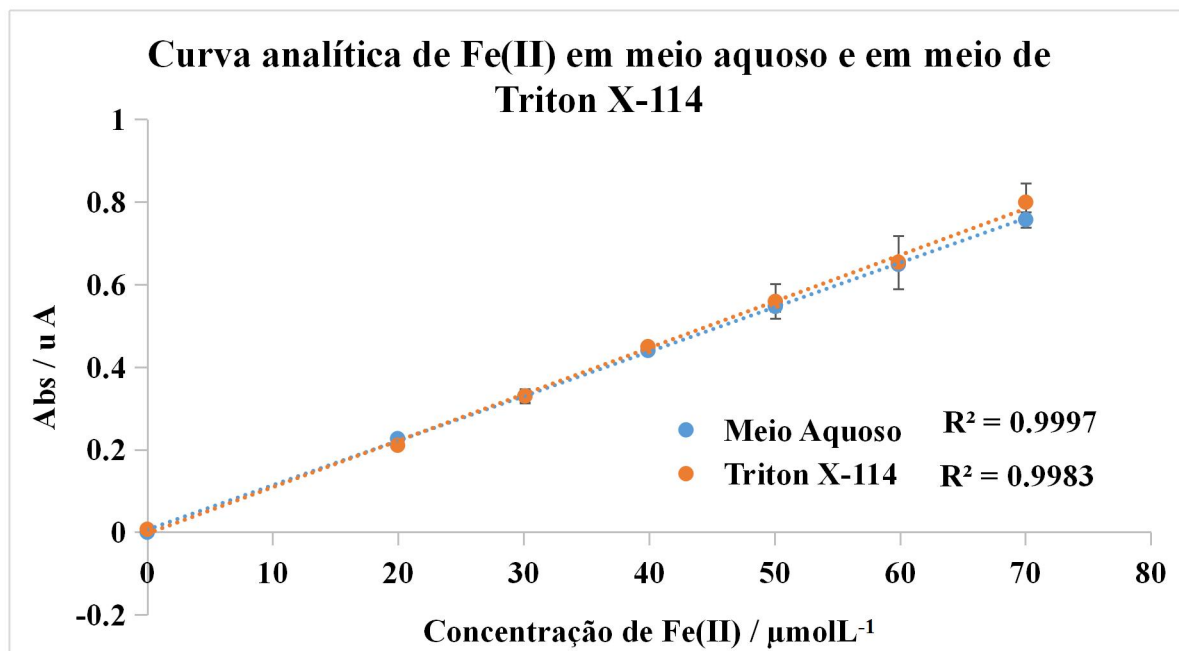
Fonte: Próprio Autor.

Em seguida uma solução estoque de Fe(II) a 0,525 mmolL<sup>-1</sup> foi preparado à partir do sal FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, em meio de HCl 0,7 molL<sup>-1</sup>. Então, foram feitas duas curvas analíticas, com a faixa linear de Fe(II) variando de 20,0 a 70,0 μmolL<sup>-1</sup> de Fe(II). A primeira curva foi preparada fazendo-se as diluições necessárias para atingir a concentração de Fe(II) desejada, à partir da solução padrão anteriormente preparada, com a adição de 1 mL de uma solução tampão de ácido acético/acetato (2,0 molL<sup>-1</sup>, pH = 5,60) e 200 μL de uma solução de 1,10-fenentrolina 3,0 % m/v,

e por fim, o volume foi ajustado para 10 mL em um balão volumétrico. A segunda curva seguiu o mesmo procedimento, porém com a adição de 100  $\mu\text{L}$  de uma solução de Triton X-114 a 1% m/v.

As curvas preparadas em triplicatas autênticas foram introduzidas em cubetas de vidro e foram analisadas, sendo medida as absorvâncias na faixa de comprimento de onda variando de 300 a 700nm. Ambas as curvas foram comparadas, para verificar a influência da presença do Triton X-114 sobre o complexo  $[\text{Fe}(1,10\text{-fenantrolina})_3]^{2+}$ . Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 25.

Figura 25 – Curvas analíticas de Fe(II) em meio aquoso, e em meio de Triton X-114 0,01 % m/v, analisadas por espectrofotometria de UV-Vis com absorvância medida em 511nm. Ambas as curvas estão com pH ajustado para 5,60 em meio de tampão ácido acético/acetato  $2,0 \text{ molL}^{-1}$ .



Fonte: Próprio Autor.

Tabela 19 - Resultado para a comparação das médias obtidas para as inclinações das curvas analíticas de Fe(II) em meio aquoso e em meio de Triton X-114 0,01 % m/v. Os testes estatísticos (Teste F e Teste *t*) foram realizados a 95% de confiança com  $n = 3$ .  $F_{\text{tab}} = 19,00$  ( $n_1 = 3, n_2 = 3$ );  $t_{\text{tab}} = 2,92$

Curva	Replicata	Inclinação	Média da Inclinação	Variância da Inclinação	$F_{\text{calculado}}$	$T_{\text{calculado}}$
Meio Aquoso	1	0,0108	0,01076	$3,33 \times 10^{-9}$	31,2	1,60
	2	0,0108				
	3	0,0107				
Meio de Triton X-114	1	0,0113	0,01117	$1,03 \times 10^{-7}$		
	2	0,0107				
	3	0,0112				

\*Teste t não pareado com variância não agrupada.  $t_{\text{tabelado}}: 2,92$  ( $GL_{\text{calculado}} = 2,13$ ). Fonte: Próprio Autor.

Como pode ser observado pela Figura 25 e pela Tabela 19, as duas curvas analíticas preparadas podem ser consideradas estatisticamente semelhantes (apesar de apresentarem uma pequena diferença no coeficiente linear, onde a diferença no sinal de absorvância foi mais pronunciado nas concentrações mais altas das curvas), mostrando que além de não possuir nenhum banda de absorção na região de interesse (511nm), o Triton X-114 não afetou a sensibilidade do método de modo significativo, e não afetou a formação do complexo entre o Fe(II) e a

o-fenantrolina. Portanto, a curva analítica em meio aquoso foi escolhida para ser utilizada como modelo de previsão durante as análises das amostras. Os resultados obtidos para a validação da curva encontram-se distribuídos na Tabela 20, onde pode ser visto que a curva foi adequadamente validada, obedecendo aos pressupostos de normalidade e homocedasticidade, além de não possuir evidências para considerar a falta de ajuste, e possuir boa significância do modelo de regressão gerado

Tabela 20 - Testes de Shapiro-Wilk, Cochran e Análise de Variância a 95% de confiança para a curva analítica de Fe(II)-ofenentrolina, em pH = 5,60.  $W_{\text{tab}} = 0,892$ ;  $C_{\text{tab}} = 0,684$ ;  $F_{(\text{falta de ajuste})\text{tab}} = 3,26$  ( $GL_1 = 4$ ,  $GL_2 = 12$ );  $F_{(\text{significância do modelo})\text{tab}} = 4,49$  ( $GL_1 = 1$ ,  $GL_2 = 16$ )

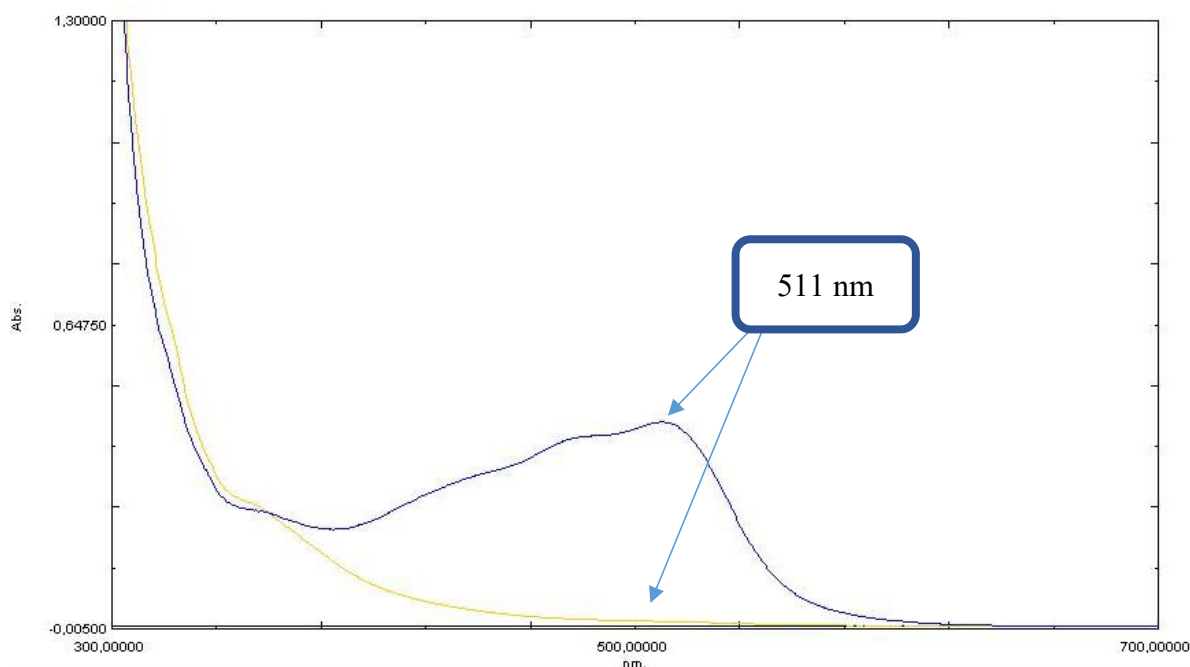
Inclinação	Intercepto	R <sup>2</sup>	W <sub>calculado</sub>	C <sub>calculado</sub>	Falta de Ajuste F <sub>calculado</sub>	Significância da Regressão F <sub>calculado</sub>
0,0108	0,006	0,9997	0,899	0,348	0,345	4318

Fonte: Próprio Autor.

Para verificar a seletividade do método em quantificar apenas Fe(II) na presença de Fe(III), duas soluções foram preparadas, uma solução contendo apenas íons Fe(III) a  $40,0 \mu\text{molL}^{-1}$  (preparada à partir de  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  sólido, em  $0,7 \text{ molL}^{-1}$  de HCl), e outra solução contendo íons Fe(III) a  $40,0 \mu\text{molL}^{-1}$  e íons Fe(II) a  $40,0 \mu\text{molL}^{-1}$ . Foi obtido uma recuperação de 99,6 % de Fe(II) na presença de Fe(III), mostrando que de fato o método está adequado para o estudo de especiação de Fe em solução aquosa. Para a determinação dos tores de Fe total, as espécies de Fe(III) podem ser reduzidas a Fe(II) com o auxílio de uma solução de cloridrato de hidroxilamina ( $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ ) 10 % m/v. Porém, a solução que continha apenas Fe(III) não apresentou sinal de absorvância na região de 511nm como esperado. Os espectros obtidos para ambas as soluções estão apresentados na Figura 26.



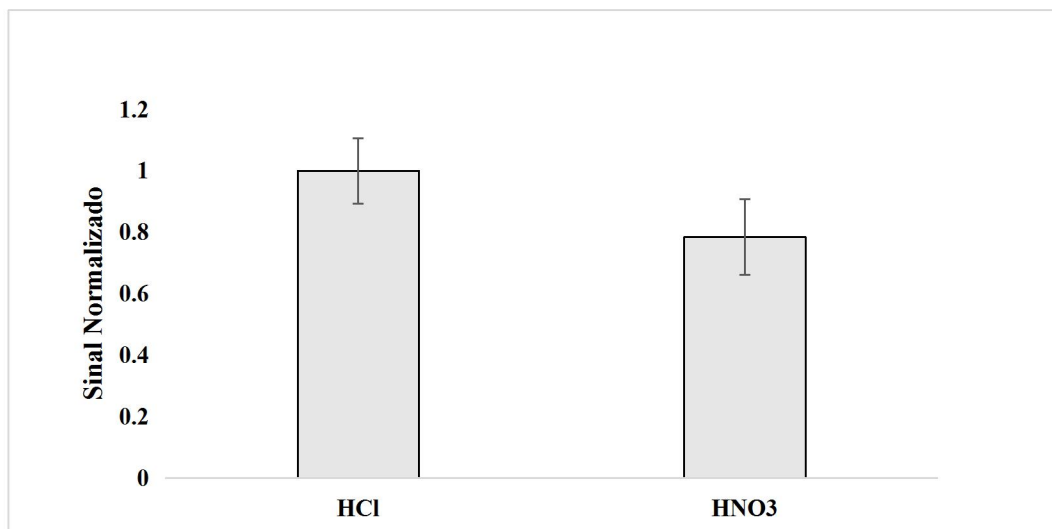
Figura 26 – Espectro de absorvância na região de 300-700nm A) de uma solução de Fe(III) a  $40,0 \mu\text{molL}^{-1}$ , contendo o-fenantrolina a 3,0 % m/v, e pH = 5,60 (espectro amarelo). B) Solução contendo Fe(III) a  $40,0 \mu\text{molL}^{-1}$ , Fe(II) a  $40,0 \mu\text{molL}^{-1}$ , o-fenantrolina a 3,0 % m/v, e pH = 5,60 (espectro azul). Em ambas as soluções foi adicionado 1 mL de uma solução tampão de ácido Acético e Acetato a  $2,0 \text{ molL}^{-1}$ . O pH das soluções foi ajustado com NaOH ou HCl para 5,6.



Fonte: Próprio Autor.

Para realizar a extração das espécies de Fe por EPQE, faz-se necessário a utilização de um ácido que irá atuar como agente extrator. Na seção 5.2 foi otimizada a utilização de  $\text{HNO}_3$  a uma concentração de  $2,1 \text{ molL}^{-1}$  na solução extratora. Porém, para evitar a ação oxidante deste ácido, foi realizado um estudo comparativo entre a extração utilizando  $\text{HNO}_3$  ( $2,1 \text{ molL}^{-1}$ ) e  $\text{HCl}$  ( $2,1 \text{ molL}^{-1}$ ) na solução extratora, para verificar se a utilização do  $\text{HCl}$  seria eficiente na extração do  $\text{Fe}_{\text{total}}$ , uma vez que este ácido apresenta características complexantes, sendo usado no estudo de especiação de Fe (SANTANA-CASSIANO *et al.*, 2005). Nota-se pela análise da Figura 27 que a extração utilizando-se o  $\text{HCl}$  como agente extrator foi mais eficiente do que a extração com  $\text{HNO}_3$ , mostrando que além de não possuir características oxidantes, a utilização no  $\text{HCl}$  como proporcionou uma extração cerca de 20% maior do que a extração com  $\text{HNO}_3$  (vide Anexo A).

Figura 27 – Comparação da eficiência de extração de Fe total em amostras de OL por quebra de emulsão, usando HCl e HNO<sub>3</sub> como agentes extratores. Condição de extração: 1,50 mL de n-hexano, 1,50 mL de solução extratora em meio de 3 % m/v Triton X-114 e 2,1 molL<sup>-1</sup> do respectivo ácido, centrifugação a 3000 rpm por 30 min, com determinação de Fe<sub>total</sub> por F AAS.



Fonte: Próprio Autor.

Apesar da utilização do HCl como agente extrator ser uma opção vantajosa para extração de Fe<sub>total</sub>, percebeu-se ao longo deste estudo que o procedimento adotado estava ocasionando a oxidação das espécies de Fe(II) a Fe(III). Segundo a literatura, o ácido clorídrico não oxida as espécies de Fe(II), porém caso haja oxigênio molecular (O<sub>2</sub>) dissolvido em soluções contendo HCl, a oxidação do Fe(II) a Fe(III) ocorre de forma espontânea (SANTANA-CASSIANO *et al.*, 2005). Porsch *et al.* (2011) descrevem que em procedimentos de extração de Fe utilizando-se HCl concentrado (acima de 1,0 molL<sup>-1</sup>) em soluções contendo O<sub>2</sub>, a oxidação de Fe(II) irá ocorrer, gerando resultados inexatos em muitos estudos de especiação quando esta questão não é levada em consideração.

Durante o preparo das soluções foi utilizada água destilada fervida (mínimo uma hora), para remoção de O<sub>2</sub> dissolvido (BUTLER *et al.*, 1994). Entretanto, como no procedimento de EPQE há uma etapa de agitação do sistema (vortex), na presença de um surfactante (solução extratora). A combinação desses fatores pode fazer com que, durante a agitação, haja a reintrodução do oxigênio molecular na solução extratora, pois o surfactante age diminuindo a tensão superficial entre a solução extratora e o ar, facilitando conseqüentemente a reintrodução do O<sub>2</sub>. Logo, não foi possível realizar a especiação de Fe pelo método descrito, sendo necessário mais estudos para

impedir a oxidação das espécies de Fe(II). Porém, como não há relatos na literatura da oxidação de Cr(III) a Cr(VI) por  $O_2$  e  $HNO_3$ , um estudo de especiação de Cr ainda pode ser realizado nas amostras de OL, uma vez que o Fe presente em altas concentrações é oxidado pelo  $O_2$ , ficando assim indisponível para reagir com Cr(VI), evitando resultados errôneos na determinação de Cr(VI).

## 6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi possível otimizar um método de digestão ácida para digestão total das amostras de OL, com seletividade, exatidão e precisão adequadas para determinação dos analitos alvo. A sensibilidade (valores de  $C_0$ ) do método também se mostrou adequada, porém, os limites de quantificação do método para Ag, Al, Cr, Mn e Pb ficaram acima do nível de concentração destes analitos nas amostras de OL, inviabilizando assim, a determinação destes analitos por F AAS. Logo, houve a necessidade de se investir em uma nova forma de preparo de amostra ou uma diferente técnica de determinação de espécies metálicas (como, por exemplo, GF AAS ou ICP-MS) para que haja resultados adequados dos teores totais de Ag, Al, Cr, Mn e Pb nas amostras. A determinação desses analitos poderia gerar valores de referência a fim de se obter informações sobre a exatidão do método de EPQE. O método de digestão proposto mostrou-se adequado para ser utilizado como um método de referência para a determinação de Fe e Zn por F AAS nas amostras estudadas, pois estes dois analitos encontram-se em concentrações compatíveis com a técnica e o método de preparo de amostra investigado.

Os parâmetros (volume e composição da solução extratora, tempo de agitação para formação da emulsão, procedimento para quebra da emulsão e tipo de solvente orgânico usado para diminuir a viscosidade) do método de extração por quebra de emulsão foram sistematicamente estudados. Logo, foram obtidas as condições ótimas para a extração dos analitos das amostras de OL. O método de EPQE associado à técnica de F AAS mostrou-se uma alternativa adequada para a quantificação dos analitos propostos, com precisão e sensibilidade adequadas. Adicionalmente, o método de EPQE possibilitou a pré-concentração dos analitos com maior frequência analítica e menor consumo de reagentes e energia, quando comparadas a outros métodos de preparo de amostra de óleos lubrificantes, como a decomposição em forno mufla e a digestão ácida em sistema aberto, sendo então um método de preparo de amostra útil para análises de rotina. Além disso, as análises das amostras mostraram que a ordem de concentração dos analitos se manteve quase sempre constante entre as amostras, sendo o Zn o elemento majoritário seguido por Fe, Al, Mn, Pb e Cr.

Não foi possível realizar a especiação de Fe(II) e Fe(III), devido à presença de  $O_2$  dissolvido nas soluções de trabalho, assim como pela agitação e pelo uso do surfactante na solução extratora, o que ocasionou na oxidação das espécies de Fe(II) a Fe(III), impossibilitando a obtenção de resultados exatos, uma vez que em estudos de especiação deve-se lançar mão de métodos de

preparo de amostra que não ocasionem a inter-conversão das espécies. Por outro lado, não há relatos na literatura da oxidação de Cr(III) a Cr(VI) por  $O_2$  e  $HNO_3$ . Logo, um estudo de especiação de Cr ainda pode ser realizado nas amostras de OL, uma vez que o Fe presente em altas concentrações é oxidado pelo  $O_2$ , ficando assim indisponível para reagir com Cr(VI), evitando resultados errôneos na determinação de Cr(VI).

## 7 PERSPECTIVAS FUTURAS

O presente trabalho apresentou resultados promissores para a extração simultânea de Al, Cr, Fe, Mn, Pb e Zn por quebra de emulsão em amostras de OL usados com determinação por F AAS. Porém, é desejável concluir um estudo adequado de exatidão do método de EPQE, seja pela análise de amostras de referência certificadas, através de um método de preparo de amostra (digestão assistida por radiação micro-ondas) ou empregando uma técnica diferente para determinação dos analitos (GF AAS ou ICP-MS), a fim de utilizá-los como métodos de referência.

Além disso, percebe-se que o método de determinação de Fe(II) por espectrofotometria de UV-Vis se mostrou adequado para especiação deste elemento que possui importante participação nas reações de equilíbrio químico envolvendo outros íons de interesse ambiental, como o Cromo. Porém, há uma limitação gerada pelo método de extração proposto, pois este utiliza uma solução de surfactante em meio de HCl em altas concentrações, o que possivelmente acarretou na reintrodução de oxigênio molecular no meio reacional oxidando assim as espécies de Fe(II) originais da amostra. Portanto, o estudo deve continuar, conduzindo-se os experimentos em atmosfera inerte (atmosfera de N<sub>2</sub>, He ou Ar) para evitar a inter-conversão de Fe(II) em Fe(III). Uma vez concluído os estudos de especiação de Fe nas amostras de OL usados, o estudo de especiação de Cr poderá ser realizado de forma mais precisa a fim de se adquirir resultados adequados.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, N. S.; NASSAR, A. M. **Lubricating Oil Additives, Tribology - Lubricants and Lubrication** (Ed.), InTech, DOI, 2011. p.10.5772/22923. Disponível em: <https://www.intechopen.com/books/tribology-lubricants-and-lubrication/lubricating-oil-additives>.

AHMED, N. S.; NASSAR, A. M. **Lubrication and Lubricants, Tribology - Fundamentals and Advancements**. Dr. Jürgen Gegner (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/56043. 2013 Disponível em: <https://www.intechopen.com/books/tribology-fundamentals-and-advancements/lubrication-and-lubricants>.

ALVES, L. F. N. **Determinação de Metais em Óleos Lubrificantes Utilizando a Técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser**. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

ANDRUCH, V.; TELEPČAKOVA, M. BALOGH, I. S.; URBANOVÁ, N. Investigation of 2-[2-(4-Methoxy-phenylamino)-vinyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indolium Chloride as a New Reagent for the Determination of chromium(VI). **Microchimica Acta**, v.142, p.109-113, 2003.

ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária - **Resolução da diretoria colegiada - rdc nº 166**, de 24 de julho de 2017.

ARAUJO, R. G. O.; VIGNOLA, F.; CASTILHO, I. N. B.; WELZ, B.; VALE, M. G. R.; SMICHOWSKI, P.; FERREIRA, S. L. C.; BECKER-ROSS, H. Determination of silver in airborne particulate matter collected on glass fiber filters using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sampling. **Microchemical Journal**, v.109, p.36-40, 2013.

AUCÉLIO, R. Q.; SOUZA, R. M; CAMPOS, R. C.; MIEKELEY, N.; SILVEIRA, C. L. P. The determination of trace metals in lubricating oils by atomic spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, 62, p. 952-961, 2007.

BÉDARD, L. P.; LINGE, K. L. Atomic Absorption, Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, Neutron Activation Analysis and X-Ray Fluorescence Spectrometry Review for 2008–2009. **Geostandards and Geoanalytical Research**, v.34, p.343-352, 2010.

BELLIDO-MILLA, D.; ORDAZ-GARCIA, S.M.; GUERRERO-VALIENTE, J.L.; HERNANDEZ-ARTIGA, M.P. Rapid procedure to determine wear metals in lubricating oils and the analysis of variance in the evaluation of sample preparation procedures, **Microchemical Acta**, v.138, p. 59–64, 2002.

BEZERRA, M. A.; FERREIRA, S. L. C. **Extração em ponto nuvem**. Vitoria da Conquista: Edições UESB. 2006. 168p.

BRANDENBERGERA, S.; MOHRA, M.; GROBB, K.; NEUKOM, H. P. Contribution of unburned lubricating oil and diesel fuel to particulate emission from passenger cars. **Atmospheric Environment**, v.39, p.6985-6994, 2005.

BRASIL, IBGE. **Censo Demográfico 2010**. Disponível em < <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/am/pesquisa/22/28120?tipo=ranking> >, acessado em 08 de Janeiro de 2019.

BRITO, N. M.; JUNIOR, O. P. A.; POLESE, L.; RIBEIRO, M. L. Validação De Métodos Analíticos: Estratégia e Discussão. **Pesticidas: Revista de ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v.13, p.129-146, 2003.

BRUM, D. M; ROBAINA, N. F.; LIMA, C. F. Extraction induced by emulsion breaking: A model study on metal extraction from mineral oil. **Fuel**, v. 215, p. 592–600, 2018.

BUTLER, I.; SCHOONEN, M. A. A.; RICKARD, D. T. Removal of Dissolved Oxygen From Water: A Comparison Of Four Common Techniques. **Talanta**, v.41, p.211-215, 1994.



CALDAS, L. F. S.; BRUM, M. D.; PAULA, C. E. R.; CASSELLA, R. J. Application of the extraction induced by emulsion breaking for the determination of Cu, Fe and Mn in used lubricating oils by flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v.110, p. 21-27, 2013.

CARBALLO, S.; TERÁN, J.; SOTO, R. M.; CARLOSENA, A.; ANDRADE, J. M.; PRADA, D. Green approaches to determine metals in lubricating oils by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS). **Microchemical Journal**, v. 108, p. 74-80, 2013.

CARRETEIRO, R. P; MOURA, C. R. S. **Lubrificantes e Lubrificação**, 2a edição. São Paulo, Makron Books, 1998. p.31-45 e 434-436.

CASSELLA, R. J.; BRUM, D M.; DE PAULA, C. E. R.; LIMA, C. F. Extraction induced by emulsion breaking: a novel strategy for the trace metals determination in diesel oil samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, n.25, p.1704-1711, 2010.

CASTOR, J. M. R.; PORTUGAL, L.; FERRER, L.; HINOJOSA-REYES, L.; GUZMÁN-MAR, L.; RAMÍREZ –HERNÁNDEZ, A.; CERDÀ, V. An evaluation of the bioaccessibility of arsenic in corn and rice samples based on cloud point extraction and hydride generation coupled to atomic fluorescence spectrometry. **Food Chemistry**, v. 204, p. 475 – 482, 2016.

COSTA, L.M.; FERREIRA, S.L.C.; NOGUEIRA, A.R.A.; NOBREGA, J.A. Use of factorial design for optimization of microwave-assisted digestion of lubricating oil. **Journal of The Brazilian Chemistry Society**, v.16, p. 1269–1274, 2005.

DALLMANN, T. R.; ONASCH, T. B.; KIRCHSTETTER, T. W.; WORTON, D. R.; FORTNER, E. C.; HERNDON, S. C.; WOOD, E. C.; FRANKLIN, J. P.; WORSNOP, D. R.; GOLDSTEIN, A. H.; HARLEY, R. A. Characterization of particulate matter emissions from on-road gasoline and diesel vehicles using a soot particle aerosol mass spectrometer. **Atmospheric Chemistry and Physics**, 14, 7585-7599, 2014.

ELMAGIRBI, A.; SULISTYARTI, H.; ATIKAH. Study of Ascorbic Acid as Iron(III) Reducing Agent for Spectrophotometric Iron Speciation. **The Journal of Pure and Applied Chemistry Research**, v. 1, p. 11-17, 2012.

FARIAS, L. A.; FÁVARO, D. I. T. Vinte Anos de Química Verde: Conquistas e Desafios. **Química Nova**, v. 34, p. 1089-1093, 2011.

FRANCO, D.V., DA SILVA, L.M., JARDIM, W.F. Reduction of hexavalent chromium in soil and ground water using zero-valent iron under batch and semi-batch conditions. **Water air soil pollut**, v.197, p.49-60, 2009.

GAO, Y.; WU, P.; LI, W.; XUAN, Y.; HOU, X. Simultaneous and selective preconcentration of trace Cu and Ag by one-step displacement cloud point extraction for FAAS determination. **Talanta**, v. 81, p. 586-590, 2010.

**GLOBOPLAY** (Website), disponível em <<https://globoplay.globo.com/v/2428050/>>, acessado em 08/01/2019.

GÓMEZ-NIETO, B.; GISMERA, J.; SEVILLA, T.; PROCIOPIO, J. R. Determination of essential elements in beverages, herbal infusions and dietary supplements using a new straightforward sequential approach based on flame atomic absorption spectrometry. **Food Chemistry**, v.219, p.69-75, 2017.

GÁSPÁR, A.; POSTA, J.; TÓTH, R. On-line chromatographic separation and determination of chromium(III) and chromium(VI) with preconcentration of the chromium(III) using potassium hydrogen phthalate, in various samples by flame atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.11, p.1067-1074, 1996.

HAMILTON, E. M.; YOUNG, S. D.; BAILEY, E H.; WATTS, M. J. Chromium speciation in foodstuffs: a review. **Food Chemistry**, v.250, p.105-112, 2018.

INMETRO – **Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial** (2016). Disponível em <[http://www.inmetro.gov.br/credenciamento/organismos/doc\\_organismos.asp?torganismo=calibe nsaios](http://www.inmetro.gov.br/credenciamento/organismos/doc_organismos.asp?torganismo=calibe nsaios)>. Acessado em 07/01/2019.

KOTAS, J.; STASICKA, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. **Environmental Pollution**, v.107, n. 3, p. 263-283, 2000.

LEITE, C. C.; DE JESUS, A.; KOLLING, L.; FERRÃO, M. F.; SAMIOS, D.; SILVA, M. M. Extraction method based on emulsion breaking for the determination of Cu, Fe and Pb in Brazilian automotive gasoline samples by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v.142, p.62-67, 2018.

LEITE, C. C.; Zmozinski, A. V.; Vale, G. R. M.; Silva, M. M. Determination of Fe, Cr and Cu in used lubricating oils by ET AAS using a microemulsion process for sample preparation. **Analytical Methods**, v.7, p.3363-3371, 2015.

LOCATELLI, C.; TORSI, G. Simultaneous square wave anodic stripping voltammetric determination of Cr, Pb, Sn, Sb, Cu, Zn in presence of reciprocal interference: application to meal matrices. **Microchemical Journal**, v.76, p. 175-180, 2004.

LOURDES, A. M. F. O. ; MIMURA, APARECIDA M. S. ; SOUSA, Rafael A. de ; SILVA, JULIO C. J. . Ultrasound-assisted extraction for the determination of Cr, K, Na, Pb and Zn in NPK fertilizers employing F.AAS and F.AES. **Atomic Spectroscopy**, v. 37, p. 120-124, 2016.

MELLOA, P. A; PEREIRA, J. S. F.; MESKO, M. F.; BARINC, J. S.; FLORES, E. M. M. Sample preparation methods for subsequent determination of metals and non-metals in crude oil—A review. **Spectrochimica Acta**, v. 746, p.15-36, 2012.

MIMURA, A. M. S.; FAZA, P. L.; MARQUES, R.; LE HYARIC, M.; OLIVEIRA, M. A. L.; SILVA, J. C. J. Determination of Cu, Fe, Mn, Zn and free fatty acids in pequi oil. **Química Nova**, v.39(5), p.621-626, 2016.

MIMURA, A. M. S.; FERREIRA, C. C. M.; SILVA, J. C. J. Fast and feasible sample preparation methods for extraction of trace elements from deposited particulate matter samples. **Analytical Methods**, v.9, p.490-499, 2017.

MIMURA, A. M. S.; OLIVEIRA, M. A. L.; CIMINELLI, V. S. T.; SILVA, J. C. J. Optimization of Ultrasound-Assisted Extraction of Cr, Cu, Zn, Cd, and Pb from Sediment, Followed by FAAS and GFAAS Analysis. **Journal of AOAC International**, v.99(1), p.252-259, 2016.

MOHR, V.; MIRÓ, M.; LIMBECK, A. On-line dynamic extraction system hyphenated to inductively coupled plasma optical emission spectrometry for automatic determination of oral bioaccessible trace metal fractions in airborne particulate matter. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 409, n. 10, p. 2747-2756, 2017.

MOTA, M. F.B.; GAMA, E. M.; RODRIGUES, G. C.; RODRIGUES, G. D.; NASCENTES, C. C.; COSTA, L. M. A dilute-and-shoot sample preparation strategy for new and used lubricating oils for Ca, P, S and Zn determination by total reflection X-ray fluorescence. **Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy**, v. 139, p. 1-5, 2017.

NASSAR, A. M.; AHMED, N. S.; ABDEL-HAMEED, H. S.; EL-KAFRAWY, A .F.. Synthesis and evaluation of ashless detergent/dispersant additives for lubricating engine oil, **Tribology International**, v.93, p.297-305,2015.

OLIVEIRA, E. Sample Preparation for Atomic Spectroscopy: Evolution and Future Trends. **Journal of Brazilian Chemistry Society**, v.14, n.2, p.174-182, 2003.

PALUCHA, J.; KOZAKA, J.; WIECZOREKA, M.; KOZAKB, M.; KOCHANAA, J.; , WIDUREKA, K.; KONIECZNAA, M.; KOŚCIELNIAK, P. Novel approach to two-component

speciation analysis. Spectrophotometric flow-based determinations of Fe(II)/Fe(III) and Cr(III)/Cr(VI). **Talanta**, v.171, p.275-282, 2017.

PATRICK, L. Lead toxicity, a review of the literature. Part I: exposure, evaluation, and treatment. **Alternative Medicine Review**, 11, 1, 2006.

PIRJOLA, L.; KARJALAINEN, P.; HEIKKILA, J.; SAARI, S.; TZAMKIOZIS, T.; NTZIACHRISTOS, L.; KULMALA, K.; KESKINEM, J.; RONKKO, T. Effects of Fresh Lubricant Oils on Particle Emissions Emitted by a Modern Gasoline Direct Injection Passenger Car. **Environmental Science and Technology**, v.49, p.3744-3652, 2015.

POLIDORIO, D. I; NAOZUKA, J.; VIEIRA, E. C.; OLIVEIRA, P. V. Application of Solid Sampling Device for Direct Determination of Chromium and Nickel in Lubricating Oils by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. **Analytical Letters**, v.41, p. 1547-1554, 2008.

PORSCH, K.; KAPPLER, A. Fe<sup>II</sup> Oxidation by Molecular O<sub>2</sub> During HCl Extraction. **Environmental Chemistry**, V.8, p.190-197, 2011.

**Portal de Notícias G1** (Website), disponível <<http://g1.globo.com/distrito-federal/noticia/2013/07/capotagem-de-onibus-deixa-pelo-menos-uma-pessoa-morta-no-df.html>; <https://g1.globo.com/pa/para/noticia/van-e-flagrada-emitindo-nuvem-de-fumaca-preta-do-escapamento-no-centro-de-belem.ghtml> > acessado em 26/12/2018).

PROIDAKOVA, O. A.; VASILEVA, I. A. Method to Improve Schemes of Sample Preparation and Atomic Absorption Analysis of Geochemical Samples. **Inorganic Materials**, v.46, n.14, p.1503-1512, 2009.

REIS, P. R. C. **Determinação de Al, Cr, Cu e Zn em Amostras de Cana-de-açúcar Usando Amostragem Direta de Suspensão e Detecção por Espectrometria de Absorção Atômica**

**com Atomização Eletrotérmica em Forno de Grafite (GF AAS).** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2014.

ROUSSO, J. **Lubrificação Industrial.** 4ª edição. Rio de Janeiro, CNI, 1990. p.27-50.

RUDENKO, P.; BANDYOPADHYAY, A. (2013). Talc as friction reducing additive to lubricating oil. **Applied Surface Science**, v. 276, p. 383–389, 3013.

SANTANA-CASSIANO, J. M.; GONZÁLEZ-DÁVILA, M.; MILLERO, F. J. Oxidation of Nanomolar Levels of Fe(II) with Oxygen in Natural Waters. **Environmental Science & Technology**, v.39, p.2073-2079, 2005.

SILVEIRA, E. L. C.; COELHO, R. C.; NETO, J. M. M.; MOURA, C. V. R.; MOURA, E. M. Determinação de metais em óleos lubrificantes, provenientes de motores de ônibus urbano, utilizando a FAAS. **Química Nova**, v. 23, n.9, p. 1863-1867, 2010.

SKOOG; WEST; HOLLER; CROUCH. **Fundamentos da Química Analítica.** Tradução da 8ª Edição norte Americana, editora Thomson, 2006, Apêndice 5.

SOUZA, R.M.; SILVEIRA, C.L.P.; AUCELIO, R.Q. Determination of refractory elements in used lubricating oil by ICP-OES employing emulsified sample introduction and calibration with inorganic standards, **Analytical Science**, v.20, p. 351–355, 2004.

SUAREZ, A. N.; MATTIAS GRAHN, M.; PASARIBU, R.; LARSSON, R. The influence of base oil polarity on the tribological performance of zinc dialkyl dithiophosphate additives. **Tribology International**, v.43, p.2268-2278, 2010.

VAZQUEZ-DUHALT, R. Environmental Impact of Used Motor Oil. **The Science of the Total Environment**, v.79, p.1-23, 1989.

WAI, C.; TSAY, L.; YU, J. A two-step extraction method for differentiating chromium species in water. **Microchimica Acta**, v.92, p.73-78, 1987.

WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry**. 3rd edition, Uhlidingen, Germany, 1999.

YADAV, S; JAN, R.; ROY, R.; SATSANGI, P. G. Role of metals in free radical generation and genotoxicity induced by airborne particulate matter (PM<sub>2.5</sub>) from Pune (India). **Environmental Science and Pollution Research**, v.23, p.23854-23866, 2016.

YAMAR, W. Determination of Wear Metals in Lubricating Oils by Flame Atomic Absorption Spectrophotometry. **Journal of Analytical Chemistry**, v.65, n.5, p.489-491, 2010.

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

YAROSHCHYK, P.; MORRISON, R. J. S.; BODYA, D.; CHADWICK, B. L. Quantitative determination of wear metals in engine oils using laser-induced breakdown spectroscopy: A comparison between liquid jets and static liquids. **Spectrochimica Acta**, 60 (2005) 986 – 992.

YILMAZ, S. O.; AKSOY, M.; OZEL, C.; PIHTILI, H.; GUR, M. **Effect of FeCr Intermetallic on Wear Resistance of Fe-Based Composites**, **Tribology in Engineering**, Dr. Hasim Pihtili (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/55869, 2013 Disponível em: <https://www.intechopen.com/books/tribology-in-engineering/effect-of-fecr-intermetallic-on-wear-resistance-of-fe-based-composites>.

THAKUR, R.; TARAFDER, P. K.; JHA, R. R. An evolved GFAAS method for trace and ultratrace determination of Cr(III) and Cr(VI) in water and wastewater: Speciation of Chromium. **Atomic Spectroscopy**, v.39, p.126-136, 2018.

TARLEY, C. R. T.; SANTOS, V. S.; BAETA, B. E. L.; PEREIRA, A. C.; KUBOTA, L. T. Simultaneous determination of zinc, cadmium and lead in environmental water samples by

potentiometric stripping analysis (PSA) using multiwalled carbon nanotube electrode. **Journal of Hazardous Materials**, v.169, p.256-262, 2009.

ZERO, S.; HUREMOVIC, J.; MEMIC, M.; MUHIC-SARAC, T. Determination of total and bioaccessible metals in airborne particulate matter from an urban and rural area at Sarajevo. **Toxicological and Environmental Chemistry**, v.99, p.641-651, 2016.



## ANEXO A – RESULTADOS DOS SINAIS ANALÍTICOS NORMALIZADOS OBTIDOS NA OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO

Durante a otimização dos parâmetros da extração foram obtidos como resposta analítica sinais de absorvância referente a cada analito, nos ensaios experimentais realizados em triplicatas autênticas. Para facilitar a interpretação dos resultados, os sinais analíticos (absorvância) obtidos foram normalizados e utilizados na construção dos gráficos apresentados na seção 4.3.

Tabela 1 - Resultado dos sinais de normalizados obtidos pela variação da concentração de Triton X-114 (média  $\pm$  SD, com n = 3)

Triton X-114 (% m/v)	Sinal Analítico Normalizado					
	Al	Cr	Fe	Mn	Pb	Zn
1	0,81 $\pm$ 0,08	0,97 $\pm$ 0,05	1,00 $\pm$ 0,12	0,59 $\pm$ 0,37	0,98 $\pm$ 0,12	0,55 $\pm$ 0,01
3	0,93 $\pm$ 0,02	0,97 $\pm$ 0,07	0,64 $\pm$ 0,09	0,84 $\pm$ 0,06	1,00 $\pm$ 0,04	1,00 $\pm$ 0,06
6	1,00 $\pm$ 0,05	1,00 $\pm$ 0,03	0,89 $\pm$ 0,08	1,00 $\pm$ 0,06	0,87 $\pm$ 0,06	0,99 $\pm$ 0,23
10	0,71 $\pm$ 0,06	0,86 $\pm$ 0,10	0,65 $\pm$ 0,05	0,92 $\pm$ 0,05	0,66 $\pm$ 0,04	0,89 $\pm$ 0,02

Fonte: Próprio Autor.

Tabela 2 - Resultado dos sinais normalizados obtidos pela variação da concentração de HNO<sub>3</sub> (média ± SD, com n = 3)

HNO <sub>3</sub> (molL <sup>-1</sup> )	Sinal Analítico Normalizado					
	Al	Cr	Fe	Mn	Pb	Zn
0	<LD	<LD	<LD	0,13 ± 0,01	<LD	0,02 ± 0,01
1,1	0,93 ± 0,02	0,95 ± 0,05	0,85 ± 0,08	1,00 ± 0,01	1,00 ± 0,02	0,95 ± 0,10
2,1	0,96 ± 0,03	1,00 ± 0,06	1,00 ± 0,01	0,94 ± 0,04	0,83 ± 0,10	0,94 ± 0,06
4,2	0,96 ± 0,10	0,92 ± 0,03	0,93 ± 0,07	0,91 ± 0,05	0,75 ± 0,02	1,00 ± 0,9
5,3	0,99 ± 0,06	0,99 ± 0,06	0,93 ± 0,06	0,77 ± 0,04	0,68 ± 0,07	0,96 ± 0,17
6,4	1,00 ± 0,01	0,98 ± 0,01	0,80 ± 0,04	0,91 ± 0,01	0,60 ± 0,04	0,75 ± 0,06

\*LD: limite de detecção do F AAS. Fonte: Próprio Autor.

Tabela 3 - Resultado dos sinais normalizados obtidos para diferentes métodos de quebra de emulsão: centrifugação e aquecimento a 70 e 80°C (média ± SD, com n = 3)

Parâmetros	Sinal Analítico Normalizado					
	Al	Cr	Fe	Mn	Pb	Zn
Centrifugação	0,62 ± 0,02	0,94 ± 0,06	1,00 ± 0,05	1,00 ± 0,08	0,38 ± 0,07	1,00 ± 0,02
Aquec./ 70 °C	0,61 ± 0,01	0,94 ± 0,07	0,48 ± 0,06	0,85 ± 0,02	0,96 ± 0,03	0,98 ± 0,06
Aquec./ 80 °C	1,00 ± 0,15	1,00 ± 0,04	0,70 ± 0,07	0,90 ± 0,03	1,00 ± 0,11	0,98 ± 0,03

Fonte: Próprio Autor.

Tabela 4 - Resultado dos sinais normalizados obtidos pela variação do tempo de agitação da emulsão para extração dos analitos (média  $\pm$  SD, com n = 3)

Agitação (min.)	Sinal Analítico Normalizado					
	Al	Cr	Fe	Mn	Pb	Zn
0,5	0,85 $\pm$ 0,06	0,94 $\pm$ 0,10	0,85 $\pm$ 0,04	1,00 $\pm$ 0,01	1,00 $\pm$ 0,04	0,85 $\pm$ 0,03
1,0	0,90 $\pm$ 0,02	0,99 $\pm$ 0,01	1,00 $\pm$ 0,08	0,91 $\pm$ 0,02	0,91 $\pm$ 0,11	0,96 $\pm$ 0,03
2,0	1,00 $\pm$ 0,05	1,00 $\pm$ 0,05	0,98 $\pm$ 0,06	0,88 $\pm$ 0,03	0,73 $\pm$ 0,03	1,00 $\pm$ 0,05
3,0	0,98 $\pm$ 0,09	0,93 $\pm$ 0,02	0,77 $\pm$ 0,03	0,87 $\pm$ 0,04	0,60 $\pm$ 0,04	0,95 $\pm$ 0,01
5,0	0,94 $\pm$ 0,04	0,94 $\pm$ 0,04	0,81 $\pm$ 0,13	0,74 $\pm$ 0,01	0,82 $\pm$ 0,08	0,98 $\pm$ 0,10

Fonte: Próprio Autor.

Tabela 5 - Resultado dos sinais normalizados obtidos pela utilização de dois tipos diferentes de solvente orgânico (média  $\pm$  SD, com n = 3)

Volume de Solução Extratora	Sinal Analítico Normalizado					
	Al	Cr	Fe	Mn	Pb	Zn
0,5 mL	0,94 $\pm$ 0,13	1,00 $\pm$ 0,19	0,44 $\pm$ 0,08	0,89 $\pm$ 0,26	0,83 $\pm$ 0,22	0,74 $\pm$ 0,11
1,5 mL	1,00 $\pm$ 0,02	0,98 $\pm$ 0,01	1,00 $\pm$ 0,08	1,00 $\pm$ 0,10	1,00 $\pm$ 0,15	1,00 $\pm$ 0,03
3,0 mL	0,82 $\pm$ 0,02	0,75 $\pm$ 0,12	0,20 $\pm$ 0,02	0,71 $\pm$ 0,01	0,62 $\pm$ 0,09	0,73 $\pm$ 0,09

Fonte: Próprio Autor.

Tabela 6 - Resultado dos sinais normalizados obtidos pela utilização de dois tipos diferentes de solvente orgânico (média  $\pm$  SD, com n = 3)

Solvente Orgânico	Sinal Analítico Normalizado					
	Al	Cr	Fe	Mn	Pb	Zn
Tolueno	0,76 $\pm$ 0,02	0,79 $\pm$ 0,03	0,74 $\pm$ 0,06	0,65 $\pm$ 0,01	0,65 $\pm$ 0,04	0,95 $\pm$ 0,10
n-Hexano	1,00 $\pm$ 0,02	1,00 $\pm$ 0,01	1,00 $\pm$ 0,08	1,00 $\pm$ 0,10	1,00 $\pm$ 0,09	1,00 $\pm$ 0,03

Fonte: Próprio Autor.

Tabela 7 - Resultado dos sinais normalizados obtidos para a comparação da extração primária e secundária na Amostra Mix (média  $\pm$  SD, com n = 3)

Extração	Sinal Analítico Normalizado					
	Al	Cr	Fe	Mn	Pb	Zn
Primária	1,00 $\pm$ 0,01	1,00 $\pm$ 0,001	1,00 $\pm$ 0,12	1,00 $\pm$ 0,05	1,00 $\pm$ 0,12	1,00 $\pm$ 0,10
Secundária	0,05 $\pm$ 0,02	0,03 $\pm$ 0,02	0,10 $\pm$ 0,03	0,02 $\pm$ 0,01	0,25 $\pm$ 0,11	0,02 $\pm$ 0,01

Fonte: Próprio Autor.

Tabela 8 - Resultado dos sinais normalizados obtidos pela utilização de HCl e HNO<sub>3</sub> a 2,1 molL<sup>-1</sup> na solução extratora para extração de Fe da Amostra Mix (média  $\pm$  SD, com n = 3)

Ácido	Sinal Analítico Normalizado
HCl	1,00 $\pm$ 0,11
HNO <sub>3</sub>	0,78 $\pm$ 0,12

Fonte: Próprio Autor.

## **ANEXO B – ATIVIDADES ACADÊMICAS REALIZADAS DURANTE O PERÍODO DE MESTRADO, 2017 – 2019.**

### **1) Disciplinas Cursadas**

- 212021 Seminários I
- 212022 Estágio em Docência I – Professor Orientador: Dr. Júlio C. J. da Silva
- 212028 Planejamento e Otimização de Experimentos – Professor Dr. Marcone A. L. de Oliveira
- 212034 Métodos Espectroanalíticos – Professor Dr. Júlio C. J. da Silva
- 212039 Química Analítica Avançada – Professores Dr. Denise Lowinsohn e Dr. Rafael Arromba de Sousa

### **2) Participação em Eventos Científicos**

19º Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA) e 7º Congresso Iberoamericano de Química Analítica (2018).

XXXII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química – Minas Gerais (2018).

### **3) Trabalhos Apresentados em Eventos Científicos**

MARTINS, J. W.; SILVA, J. C. J. Otimização da Extração Simultânea de Al, Cr e Pb por Quebra de Emulsão em Amostras de Óleos Lubrificantes Usados. **XXXII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química**, Juiz de Fora, Minas Gerais, 2018. (Modo: *Flash Presentation* e Pôster).

MARTINS, J. W.; SILVA, J. C. J. Determination of Wear Metals in Used Lubricating Oil by F AAS. **19º Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA) e 7º Congresso Iberoamericano de Química Analítica**, Caldas Novas, Goiás, 2018. (Modo: Pôster).

MARTINS, J. W.; LOURDES, A. M. F. O.; TAVARES, T. T.; SILVA, J. C. J.; FONTES, A. P. S. Platinum Quantification on Metallic Complexes by F AAS. **19º Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA) e 7º Congresso Iberoamericano de Química Analítica**, Caldas Novas, Goiás, 2018. (Modo: Pôster).

#### **4) Participação em Banca de Trabalho de Conclusão de Curso (Projetos em Química II)**

MATOS, M. A. C.; MARTINS, J. W. Participação em banca de Layce de Souza Callegaro. Determinação de benzofenona-3 e 4-metilbenzilideno cânfora em batons com filtro de proteção solar por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detecção UV-Vis. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Universidade Federal de Juiz de Fora.

#### **5) Outras**

Participação na Comissão Organizadora do Evento “XXXII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química – Minas Gerais (2018)”.

Tutoria na Disciplina *Laboratório de Ciências*, 1º Semestre de 2017 (Professor Orientador: Dr. Alexandre Cuin).

Tutoria na Disciplina *Análises Qualitativas*, 2º Semestre de 2017 (Professor Orientador: Dr. Rosana Colombara).