# UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO

# TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO II

Avaliação da microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa (RP-DLLME) para a extração e pré-concentração de chumbo em óleo lubrificante e determinação por HR-CS GF AAS

PALOMA KONZGEN MACIEL

Rio Grande, 2022.

## Avaliação da microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa (RP-DLLME) para a extração e pré-concentração de chumbo em óleo lubrificante e determinação por HR-CS GF AAS

Trabalho apresentado ao curso de Química Bacharelado da Universidade Federal do Rio Grande (FURG, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Química.

Orientador(a): Prof. Dr. Bruno Meira Soares

## DECLARAÇÃO DE RESPONSABILIDADE E AUTENTICIDADE

Eu, Paloma Konzgen Maciel, declaro que este trabalho é de minha autoria, tendo sido elaborado com base nos recursos aos quais faço referência ao longo do texto e experiências no decorrer do referido trabalho.

Paloma Konzoln Maciel

Assinatura do Orientando

Rio Grande, 23 de agosto de 2022.

## **RESUMO**

Avaliação da microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa (RP-DLLME) para a extração e pré-concentração de chumbo em óleo lubrificante e determinação por HR-CS GF AAS

Autor: Paloma Konzgen Maciel Orientador: Prof. Dr. Bruno Meira Soares Palavras-chaves: RP-DLLME, HR-CS AAS, ÓLEO LUBRIFICANTE, CHUMBO

Neste trabalho, foi desenvolvido um método empregando a microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa (RP-DLLME) para extração e préconcentração de Pb em óleos lubrificantes novos e usados. A determinação de Pb foi feita por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua com atomização em forno de grafite (HR-CS GF AAS). Os principais parâmetros da RP-DLLME foram avaliados, como o tipo de solvente dispersor; o tipo e a concentração do solvente extrator; a proporção entre os solventes dispersor e extrator; a temperatura de aquecimento e o tipo de agitação. Os melhores resultados foram obtidos com as seguintes condições: 5 g de amostra, aquecimento em banho maria a 90 °C por 10 min; 700  $\mu$ L de HNO<sub>3</sub> 2 mol L<sup>-1</sup> (como solvente extrator) e 300  $\mu$ L de isopropanol (como solvente dispersor); agitação manual por 1 min e centrifugação a 4000 rpm por 10 min. As determinações por HR-CS GF AAS foram feitas utilizando a linha de ressonância secundária do Pb em 283,306 nm. As curvas de pirólise e atomização, assim como a necessidade do uso de modificadores químicos foram avaliadas. As temperaturas selecionadas foram 800 e 1700 °C, respectivamente, sem o uso de modificador químico. O método mostrou-se linear na faixa de 0,01 a 150  $\mu$ g L<sup>-1</sup>. O limite de detecção do método (LD) foi de 0,002 µg g<sup>-1</sup>. A exatidão do método foi avaliada a partir da comparação dos resultados com os obtidos por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua com atomização por chama (HR-CS FAAS), após digestão por via úmida em sistema aberto com aquecimento convencional. No entanto, os valores estiveram abaixo do LD do método comparativo. A concentração de Pb nas amostras analisadas variaram de 0,003 a 0,032  $\mu$ g g<sup>-1</sup>, com RSDs inferiores a 23%.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> . Estrutura química predominante em cada classe dos óleos básicos 15
Figura 2. Etapas da microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME)
Figura 3. Etapas da RP-DLLME. (1) injeção da mistura de solventes dispersor e
extrator; (2) formação de solução turva; (3) centrifugação; (4) retirada da amostra e (5)
retirada da fase sedimentada
Figura 4. Espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua
(HR-CS AAS) utilizado nas determinações de Pb
Figura 5. Avaliação da proporção entre os volumes de solventes dispersor e extrator.
As barras de erro representam o desvio padrão ( $n = 5$ ). Condições: 5 g de amostra;
isopropanol (como solvente dispersor); solução de HNO3 2 mol L-1 (como solvente
extrator); aquecimento em banho maria a 75 °C por 10 min; centrifugação a 4000 rpm
por 10 min e agitação manual durante 1 min; pirólise a 900 °C e atomização a 1900 °C.
Figura 6. Imagens após a avaliação da proporção entre os volumes de solventes
dispersor e extrator na RP-DLLME. (A) 70:30 (v/v); (B) 50:50 (v/v); (C) 30:70 (v/v) e
(D) 15:85 (v/v)
Figura 7. Avaliação da concentração do solvente extrator. As barras de erro
representam o desvio padrão (n = 5). Condições: 5 g de amostra; 300 $\mu$ L de isopropanol
(como solvente dispersor); 700 µL de solvente extrator; aquecimento em banho maria a
75 °C por 10 min; centrifugação a 4000 rpm por 10 min e agitação manual durante 1
min; pirólise a 900 °C e atomização a 1900 °C
Figura 8. Avaliação do tipo de solvente dispersor. As barras de erro representam o
desvio padrão (n = 5). Condições: 5 g de amostra; 300 $\mu$ L de solvente dispersor; 700 $\mu$ L
de HNO <sub>3</sub> 2 mol L <sup>-1</sup> (como solvente extrator); aquecimento em banho maria a 75 °C por
10 min; centrifugação a 4000 rpm por 10 min e agitação manual durante 1 min; pirólise
a 900 °C e atomização a 1900 °C
<b>Figura 9.</b> Avaliação do tipo de agitação. As barras de erro representam o desvio padrão
(n = 5). Condições: 5 g de amostra; 300 µL de isopropanol (como solvente dispersor);
700 $\mu$ L de HNO <sub>3</sub> 2 mol L <sup>-1</sup> (como solvente extrator); aquecimento em banho maria a 75
°C por 10 min e centrifugação a 4000 rpm por 10 min; pirólise a 900 °C e atomização a
1900 °C

amostra; isopropanol (como solvente dispersor);  $HNO_3$  2 mol L<sup>-1</sup> (como solvente extrator); aquecimento em banho maria a 90 °C por 10 min; centrifugação a 4000 rpm por 10 min e agitação manual durante 1 min; pirólise a 900 °C e atomização a 1900 °C.

6

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Aditivos e suas funções nos óleos lubrificantes. 16
Tabela 2: Elementos e suas ocorrências em função do desgaste
Tabela 3: Trabalhos da literatura que investigaram a determinação elementar em óleos
lubrificantes
Tabela 4: Óleos lubrificantes novos e usados utilizados no trabalho
Tabela 5: Programa de temperatura empregado nas determinações de Pb por HR-CS
GF AAS, após RP-DLLME
Tabela 6: Determinação de Pb (µg g-1) por HR-CS GF AAS, após RP-DLLME e por
HR-CS FAAS, após digestão por via úmida (resultados expressos como média $\pm$ desvio
padrão)

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ASV- Voltametria de redissolução anódica (do inglês, Anodic stripping voltammetry)

CIA - Centro Integrado de Análises

DLLME - Microextração líquido-líquido dispersiva (do inglês, *Dispersive liquid-liquid microextraction*)

ET AAS - Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (do inglês, *Eletrothermal atomic absorption spectrometry*)

FAAS - Espectrometria de absorção atômica com chama (do inglês, *Flame atomic absorption spectrometry*)

GF AAS - Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (do inglês, *Grafite furnace atomic absorption spectrometry*)

HR-CS AAS - Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (do inglês, *High resolution-continuum source atomic absorption spectrometry*)

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

ICP-MS - Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (do inglês *Inductively coupled plasma-mass spectrometry*)

LACOM - Laboratório de Análise de Compostos Orgânicos e Metais

LEEA - Laboratório de Eletroespectro Analítica

LIBS - Espectroscopia induzida por laser (do inglês, *Laser-induced breakdown spectroscopy*)

LLE - Extração líquido-líquido (do inglês, liquid-liquid extraction)

LD - Limite de detecção (do inglês, limit of detection)

LQ - Limite de quantificação (do inglês, *limit of quantification*)

MAD - Digestão assistida por micro-ondas (do inglês Microwave-assisted digestion)

NBR- Norma Brasileira

PMQL - Programa de Monitoramento da Qualidade de Óleos Lubrificantes

RP-DLLME - Microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa (do inglês, *Reverse phase-dispersive liquid-liquid microextraction*)

RSD - Desvio padrão relativo (do inglês, Relative standard deviation)

XRF - Espectrometria de fluorescência de raios-X (do inglês, X-ray fluorescence)

ZDDP - Ditiofosfato de zinco

# Sumário

1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVOS	14
2.1 Objetivo geral	14
2.2 Objetivos específicos	14
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1 Lubrificantes	15
3.2 Óleos bases	15
3.3 Aditivos	16
3.4 Presença de metais em óleo lubrificante	17
3.5 Controle de qualidade dos óleos lubrificantes	
3.6 Técnicas analíticas de determinação	
3.7 Preparo de amostra	
3.7.1 Digestão	
3.7.2 Diluição com solvente orgânico	
3.7.3 Emulsão/micro emulsão	
<b>3.7.4</b> Extração	
3.7.5 Microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME)	
3.7.6 Microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa (RP-DLLME)	
4. MATERIAL E MÉTODOS	30
4.1 Amostras e reagentes	30
4.2 Instrumentação	
4.3 Otimização da RP-DLLME	
4.4 Procedimento da RP-DLLME	33
4.5 Determinação de Pb por HR-CS GF AAS	33
4.6 Digestão ácida com aquecimento convencional	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1 Avaliação da RP-DLLME	35
5.1.1 Escolha da proporção entre solvente dispersor e extrator	35
<b>5.1.2</b> Escolha do solvente extrator	37
5.1.3 Escolha do solvente dispersor	38
<b>5.1.4</b> Escolha do tipo de agitação	

5.1.5 Escolha da temperatura	. 41
5.2 Determinação de Pb por HR-CS GF AAS	. 44
5.2.1 Avaliação das temperaturas de pirólise e atomização	. 44
5.3 Performance analítica	. 47
5.4 Tratamento de resíduos	. 50
6. CONCLUSÃO	. 50
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	. 51

## 1. INTRODUÇÃO

Óleos lubrificantes são produtos derivados do petróleo que consistem, basicamente, de uma mistura de óleo base e aditivos químicos que são utilizados para fins industriais e automotivos promovendo a redução de atrito e o desgaste entre superfícies metálicas ou plásticas de equipamentos mecânicos (ZMOZINSKI, 2010; DE LIMA, 2016). Os aditivos também têm o objetivo de melhorar as propriedades dos óleos lubrificantes, como a dispersão e detergência, propriedades antioxidantes e anticorrosivas, índice de viscosidade, entre outras (SILVEIRA *et al.*, 2010; MELO; DE SOUZA, 2015). Estes aditivos são geralmente compostos organometálicos presentes em diversas formas como: ditiocarbamatos, sulfonatos e ditiofosfatos de alguns metais como Bi, Cd, Co, Fe, Pb e Zn (FERREIRA, 2008; ZMOZINSKI, 2010). Como exemplos, destacam-se o dialquil ditiofosfato de zinco (aditivo antidesgaste e antioxidante) e o alquil sulfonato de cálcio ou magnésio (aditivos detergentes) (AL-GHOUTI; AL-ATOUM, 2009; MELO; DE SOUZA, 2015).

A presença de metais em óleos lubrificantes deve-se principalmente pelo desgaste de componentes mecânicos (deterioração por fricção ou por corrosão) a partir da incorporação de elementos metálicos como aditivos e da exposição a contaminantes que se originam de sujeira, vazamentos e de partículas residuais de metais (BRESSANI; SILVA; NOBREGA, 2006; DE LIMA, 2016). A análise de óleos lubrificantes novos e usados visando a determinação de metais vem sendo amplamente investigada na literatura. Através das análises em óleos usados é possível compreender o perfil de desgaste dos componentes mecânicos e prevenir futuras falhas (manutenção preventiva e preditiva). Para óleos lubrificantes novos as análises são utilizadas para monitorar a qualidade desses produtos. Através do monitoramento, é possível saber se os aditivos estão sendo adicionados na quantidade especificada (ZMOZINSKI, 2010; TEKIE *et al.*, 2015).

A contaminação ambiental é outra questão que deve ser levada em consideração, pois os óleos lubrificantes podem gerar a poluição do ar devido a queima, podem ser absorvidos pelo solo (quando descartados de maneira incorreta) e transferidos para os ambientes aquáticos afetando a saúde ambiental e humana devido à toxicidade dos elementos presentes no óleo usado. A caracterização desses óleos é necessária para orientar o gerenciamento adequado dos resíduos (CALDAS *et al.*, 2013; AGUIRRE, *et* 

*al.*, 2020). Desta forma, destaca-se a importância do desenvolvimento de novos métodos analíticos para a determinação elementar em óleos lubrificantes.

Diversas técnicas instrumentais têm sido utilizadas para a determinação de metais em óleos lubrificantes, sendo a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), as mais empregadas (AUCÉLIO *et al.*, 2007). Também há relatos sobre o uso da voltametria de redissolução anódica (ASV) (MUNOZ *et al.*, 2006) e a espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF) (POUZAR *et al.*, 2001).

Por ser uma matriz complexa a análise direta do óleo lubrificante não é recomendada pois a elevada viscosidade e o alto teor de matéria orgânica podem gerar interferências na etapa de determinação, sendo necessário uma etapa de preparo de amostra (GONÇALVES et al., 1998; SILVEIRA et al., 2010). Os métodos de preparo de amostra mais utilizados para a determinação elementar em óleos lubrificantes são a digestão por via úmida assistida por micro-ondas (MAD) (AMORIM; NETO, 2008) e a diluição das amostras usando solventes orgânicos (KUOKKANEN et al., 2001), ZMOZINSKI, 2010; MELO; DE SOUZA, 2015). No entanto, as desvantagens desses métodos incluem o uso de ácidos concentrados e procedimentos morosos com geração de resíduos nocivos ao meio ambiente (LEPRI et al., 2011). Além da necessidade do uso de instrumentação de custo relativamente elevado, como no caso dos fornos microondas. Como tendências na Química Analítica, destacam-se a busca por métodos alternativos que permitam a redução do tempo de análise, a redução do número de etapas e do consumo de reagentes, consequentemente minimizando a geração de resíduos (DOS SANTOS, 2011). Adicionalmente, as tendências também apontam para a miniaturização dos métodos de preparo de amostras, visando minimizar o impacto negativo sobre o meio ambiente e sobre a saúde dos analistas, além da redução do número de etapas, do consumo de energia e da quantidade de solventes orgânicos e reagentes tóxicos utilizados durante o processo de extração (SPIETELUN et al., 2014; PRIMEL et al., 2017).

Nesse contexto, a microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) é um método de preparo de amostra que tem sido amplamente utilizado para a extração de analitos orgânicos e inorgânicos em diversas matrizes e entre as suas principais vantagens destacam-se a sua simplicidade e rapidez (DA SILVA, 2017). O princípio da DLLME é baseado em um sistema ternário de solventes, onde uma mistura de um

solvente extrator (imiscível na amostra aquosa) e um solvente dispersor (miscível nas duas fases) é rapidamente injetada na amostra com uma seringa, formando uma solução turva que consiste de micro gotículas que se dispersam na amostra. Uma de suas vantagens é que a DLLME permite que a separação e pré-concentração do analito seja feita em uma única etapa, reduzindo riscos de perdas de analito e contaminação da amostra (REZAEE *et al.*, 2010; MARTINS, *et al.*, 2012; AL-SAIDI; EMARA, 2014; MANDLATE *et al.*, 2016). A microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa (RP-DLLME) apresenta uma inversão no modo original da DLLME, onde a fase orgânica é a amostra e o solvente extrator é a fase aquosa que geralmente é composta por um ácido mineral diluído, como o HNO<sub>3</sub> (LOURENÇO *et al.*, 2019) ou água (ÖZZEYBEK *et al.*, 2020). Além disso, também se utiliza um solvente dispersor, que normalmente é um álcool de cadeia curta (DA SILVA, 2017; KALSCHNE *et al.*, 2020; FERREIRA *et al.*, 2021).

O uso da RP-DLLME já foi descrito em alguns trabalhos como na determinação de metais em amostras de gordura vegetal (KALSCHNE *et al.*, 2019), óleos comestíveis (GARCÍA *et al.*, 2014) e biodiesel (SHISHOV *et al.*, 2019). Entretanto, não foram encontrados trabalhos na literatura empregando a RP-DLLME como método de extração/pré-concentração visando a determinação de metais em óleo lubrificante. Diante disso, este trabalho propõe o desenvolvimento de um método analítico empregando a RP-DLLME para determinação de chumbo em óleo lubrificante para posterior determinação por HR-CS GFAAS.

## 2. OBJETIVOS

## 2.1 Objetivo geral

Este trabalho teve por objetivo avaliar a RP-DLLME para a extração e préconcentração de Pb em óleos lubrificantes novos e usados para posterior determinação por HR-CS GF AAS.

## 2.2 Objetivos específicos

- Avaliar os parâmetros que influenciam na RP-DLLME como proporção entre solvente dispersor e extrator, tipo e concentração do solvente extrator, temperatura de extração e tipo de agitação
- Avaliar os parâmetros instrumentais da técnica de HR-CS GF AAS
- Validar o método proposto, avaliando linearidade, exatidão, precisão e limite de detecção e quantificação
- Aplicar o método desenvolvido em amostras de óleos lubrificantes novos e usados

## 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Lubrificantes

Os óleos lubrificantes foram desenvolvidos com a finalidade de diminuir o atrito entre peças móveis de máquinas e equipamentos em geral, formando uma fina película que evita ou minimiza o contato direto entre as peças (DE MATOS, 2011; LEITE, 2020). Os óleos lubrificantes apresentam algumas funções e utilidades além da redução de atrito como: *i*) *Resfriamento*: onde o lubrificante atua como um meio de transferência de energia térmica; *ii*) *Limpeza*: os óleos lubrificantes têm a propriedade de manter partículas geradas na combustão de motores internos em suspensão e impedir que elas se depositem causando incrustações; *iii*) *Proteção contra corrosão*: os óleos possuem na sua composição anticorrosivos que são responsáveis por evitar a oxidação de metais e *iv*) *Capacidade de vedação*: não permite a entrada de contaminantes externos e vazamento (ALVES, 2016; LEITE, 2020;).

## 3.2 Óleos bases

O óleo básico é uma das frações obtidas pela destilação do petróleo bruto, entre 300 a 400 °C, sendo o principal componente da grande maioria dos óleos lubrificantes chegando a 80% da sua composição. Geralmente, consistem em misturas complexas de hidrocarbonetos contendo de 16 a 40 átomos de carbono (FERREIRA, 2008; SILVERIA *et al.*, 2010). Estes óleos básicos podem ser classificados em parafínicos (alcanos), naftênicos (cicloalcanos) e com menor proporção os de origem aromática (SILVERIA *et al.*, 2010), conforme mostrado na Figura 1.

Figura 1. Estrutura química predominante em cada classe dos óleos básicos.



Fonte: Adaptado de DOS SANTOS JUNIOR, 2011.

Os óleos de origem naftênica possuem baixo índice de viscosidade e ponto de fluidez sendo utilizados na formulação de óleos lubrificantes para compressores de refrigeração que atuam em condições de baixas temperaturas. Já os óleos de origem parafínica possuem altos índices das propriedades anteriormente citadas e são utilizados na formulação de óleos lubrificantes usados para sistemas que trabalham em condições de alta temperatura e pressão, indicado principalmente para motores a combustão (FERREIRA, 2008). Os óleos de origem aromática possuem baixo índice de viscosidade, baixa resistência a oxidação além de possuir uma alta toxicidade sendo inadequados para produção de lubrificantes (DOS SANTOS JUNIOR, 2011).

#### 3.3 Aditivos

A introdução dos aditivos aos óleos básicos veio da necessidade de melhoria da qualidade de lubrificação devido ao avanço tecnológico das máquinas e equipamentos que operam sob condições severas necessitando de lubrificantes de alto desempenho (SILVEIRA *et al.*, 2006; LEITE, 2015). Os aditivos são compostos químicos adicionados em pequenas quantidades ao óleo básico (geralmente de 1 a 5%, v/v) e tem como finalidade atribuir e reforçar suas qualidades ou também eliminar alguma de suas características. Podem ser classificados em dois grupos: os que modificam as características químicas como capacidade antidesgaste, propriedades anticorrosivas e antioxidativas (SILVEIRA *et al.*, 2010; CANCHUMANI, 2013; LEITE, 2020). Na Tabela 1, estão apresentados os aditivos e sua função nos óleos lubrificantes.

Tipo de aditivo	Função	Composição	
Detergentes/ Dispersantes	Manter em suspensão os produtos da oxidação do óleo	Sulfonatos metálicos e sabões de cálcio e magnésio	
Antioxidantes	Aumentar a resistência dos óleos básicos; retardar o envelhecimento do óleo e aumentar a vida útil	Fenóis, ditiofosfato de zinco e compostos de enxofre	
Anticorrosivos/ inibidores de corrosão	Prevenir a corrosão de superfícies metálicas não ferrosas	Ditiofosfato de zinco, dicarbamatos de zinco, dipentano sulforado	

Tabela 1. Aditivos e suas funções nos óleos lubrificantes.

Inibidores de ferrugem/ antiferrugem	Evitar a corrosão de metais ferrosos pela ação da água ou umidade	Fosfatos de aminas, ácidos alquenil- succínicos
Antiespumante	Tem a função de agrupar as pequenas bolhas de ar existentes no óleo evitando o processo de oxidação	Silicones, copolímeros orgânicos
Agentes de extrema pressão	Prevenir o desgaste ou falha pelo contato entre as peças metálicas	Compostos que contem enxofre, fósforo, chumbo
Antidesgaste	Minimizar o desgaste causado pelo contato entre as superfícies metálicas	Ditiofosfatos de zinco, tricresil fosfato e compostos clorados.

Fonte: Adaptado de ALVES, 2016; CERQUEIRA, 2004.

#### 3.4 Presença de metais em óleo lubrificante

A ocorrência de metais em óleos lubrificantes deve-se principalmente a três fontes: *i*) pela introdução de elementos metálicos como aditivos; *ii*) pelo desgaste de componentes mecânicos e *iii*) pela exposição a contaminantes (SILVEIRA *et al.*, 2010; LEITE, 2015).

Os aditivos são formulados a base de compostos contendo um ou mais elementos como B, Ba, Ca, Cd, Cr, Hg, Mg, Mo, Ni, P, Sb, Se, Sn e Zn. Geralmente, esses elementos estão ligados a compostos orgânicos como os ditiofosfatos, sulfonatos e fenolatos (FERREIRA, 2008; SILVEIRA *et al.*, 2010). Quando metais como Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb e Sn são encontrados em óleos lubrificantes usados, eles podem servir como indicadores de desgaste sofrido pelas peças metálicas como rolamentos e engrenagens (LEITE, 2015). A determinação de metais em óleos lubrificantes usados é uma prática bastante comum na manutenção das máquinas (BERSSANI *et al.*, 2006). É possível indicar as áreas de possíveis falhas de acordo com o elemento encontrado. Na Tabela 2, estão apresentados os metais que podem estar presentes em óleos lubrificantes usados e a origem do desgaste.

Elementos	Origem do desgaste
Fo	Rolamentos, blocos, guias de
1°C	válvulas, corrosão, bomba de óleo
Al	Polcas, buchas e blocos
	Desgaste em buchas, injetores,
Cu	arruelas de pressão, guias de
	válvulas, bielas, anéis
Cd, Ni e Sn	Rolamentos e válvulas
Pb	Anéis de segmento

Tabela 2. Elementos e suas ocorrências em função do desgaste.

Fonte: Adaptado de ZMOZINSKI, 2010.

#### 3.5 Controle de qualidade dos óleos lubrificantes

Em 2006, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) criou o Programa de Monitoramento da Qualidade dos Óleos Lubrificantes (PMQL) para monitorar a qualidade dos óleos lubrificantes comercializados no Brasil. As amostras são avaliadas em dois aspectos: *i*) registro, onde verifica-se o cadastro na ANP da empresa e do produto e *ii*) qualidade, onde avalia-se os parâmetros físico-químicos declarados pelo fabricante estão de acordo com o produto (ANP, 2021).

A avaliação de aditivação é feita para verificar se a concentração de aditivos no óleo lubrificante está de acordo com a informação declarada pelo fabricante, através da determinação de Ca, Mg, Mo, N, P e Zn (ANP, 2021). Entretanto, a ANP não especifica a concentração dos metais nos aditivos, pois estas quantidades dependem do nível de desempenho e da aplicação a que o produtor declara para seu produto (FERREIRA, 2008).

#### 3.6 Técnicas analíticas de determinação

Obter resultados confiáveis na determinação de metais em derivados de petróleo como os óleos lubrificantes é um desafio, devido à baixa concentração e também por ser

uma matriz complexa (LEITE, 2015). O monitoramento dos níveis de metais em óleos é de interesse das indústrias petroquímica e automobilística, sendo uma ferramenta importante para auxiliar na manutenção de rotina. Adicionalmente, também contribui com a melhoria da saúde pública e a conservação do meio ambiente, por ser um potencial agente poluidor (CERQUEIRA, 2004; AMORIM; NETO, 2008;).

A espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) é uma técnica monoelementar que utiliza como fonte de atomização uma chama constituída de acetileno (gás combustível) e ar ou óxido nitroso (como oxidantes). A amostra é aspirada por um nebulizador e introduzida na chama, onde o solvente é evaporado, os elementos são vaporizados na forma de sal, o qual se dissocia em fase gasosa, formando átomos no estado gasoso e fundamental (DE JESUS, 2008; ZMOZINSKI, 2010). Quando comparada com outras técnicas espectrométricas, apresenta baixa sensibilidade, menor custo de aquisição de equipamentos e facilidade de operação. No entanto, a técnica possui algumas limitações como um maior consumo de amostra e limites de detecção (LD) na faixa de miligramas por litro (mg L<sup>-1</sup>) (CERQUEIRA, 2004; AMORIM *et al.*, 2008; MARTINS, 2019).

Na técnica de espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS), um pequeno volume da solução/amostra (entre 10-50  $\mu$ L) é introduzido no interior de um tubo de grafite, que é aquecido em etapas através de um programa de aquecimento até produzir vapor atômico do analito (ZMOZINSKI, 2010; TAKASHIMA, 2017). Na comparação com a FAAS, a GF AAS fornece LDs na faixa de  $\mu$ g L<sup>-1</sup>, é menos suscetível a interferências físicas na introdução da amostra, permite a eliminação da matriz na etapa de pirólise, aumentando a seletividade, porém demanda a utilização de modificadores químicos (AUCÉLIO *et al.*, 2007; DE JESUS, 2008; ZMOZINSKI, 2010).

A espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) tem sido bastante empregada para a determinação elementar em óleos lubrificantes (AUCÉLIO *et al.*, 2007). A técnica é baseada na medida da intensidade de radiação nas regiões ultravioleta e visível do espectro eletromagnético emitida por íons ou átomos termicamente excitados em plasma de argônio (SKOOG, 2006). A solução contendo elementos dissolvidos é nebulizada (formação de um aerossol), onde as gotículas são selecionadas na câmara de nebulização e a fração com menor tamanho é

conduzida até o plasma onde ocorre a dissociação e excitação dos elementos emitindo radiação (BRESSANI, 2005; DE JESUS, 2008).

A técnica de ICP OES é caracterizada por ter capacidade multielementar, alta sensibilidade e rapidez, porém apresenta um alto consumo de argônio tornando o custo da análise elevado (DE JESUS, 2008; ZMOZINSKI, 2010). A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) também é uma técnica multielementar de análise, sendo capaz de avaliar grande parte dos elementos da tabela periódica em uma mesma análise. Os íons gerados no plasma, são direcionados para o analisador de massas que possui a finalidade de separá-los em função de sua razão massa/carga. A presença de compostos orgânicos, seja no solvente ou na matriz da amostra, pode resultar em problemas de compatibilidade com a curva de calibração e erros na etapa de determinação, o que torna fundamental o emprego de um preparo de amostra eficiente. Além disso, esta técnica apresenta um custo relativamente alto para a análise de rotina (AUCÉLIO *et al.*, 2007; ZMOZINSKI, 2010).

O surgimento da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS) favoreceu o desenvolvimento de novos métodos analíticos para determinação de elementos traço em matrizes complexas. Uma das principais vantagens é o uso de uma fonte contínua única de radiação que possibilita a determinação de quase todos os elementos conhecidos, baixos LDs, uso de sistema de feixe duplo simultâneo, capaz de corrigir flutuações de intensidade da lâmpada e na transmissão de radiação, sem prejuízo à razão sinal/ruído. Além disso, possui uma elevada tolerância da chama a solventes orgânicos (WELZ *et al.*, 2003; BORGES *et al.*, 2005; COSTA, 2013). Amorim e Neto (2009) determinaram Al, Ba, Mo, Si e V em óleo lubrificante utilizando a técnica de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua com atomização por chama (HR-CS FAAS), após a digestão assistida por radiação micro-ondas (MAD) e emulsão óleo-água formada com querosene, como procedimentos de pré-tratamento de amostra.

Outras técnicas também têm sido utilizadas para a determinação de metais em óleos lubrificantes como a fluorescência de raio-X (XRF) (POUZAR *et al.*, 2001; MELO; DE SOUZA, 2015), a voltametria de redissolução anódica (ASV) (FERREIRA; BARBEIRA, 2009), e a espectroscopia induzida por laser (LIBS) (YAROSHCHYK *et al.*, 2005). Na Tabela 3, estão apresentados os trabalhos que foram encontrados na literatura que investigaram a determinação elementar em óleos lubrificantes.

Amostras	Elementos	Preparo de amostra	Técnica de determinação	LD (µg g <sup>-1</sup> )	Referência
Óleo lubrificante usado	Cr, Cu, Fe, Pb e Zn	MAD: 350 mg de amostra, 7 mL de HNO <sub>3</sub>	XRF	Zn: 39,1 Cu: 47,1 Fe: 185,5 Cr: 16,5 Pb: 16,1	POUZAR <i>et al.</i> (2001)
Óleo lubrificante usado	Cr, Cu, Fe, Pb e Zn	MAD: 10 g de amostra, 10 ml de HNO <sub>3</sub> 20%	XRF	Fe: 5 Cu: 1 Zn: 4 Pb: 2 Cr: 4	YANG et al. (2003)
Óleo lubrificante novo e usado	Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, P, Pb, Si, Sn, V e Zn	MAD: 1 mL de amostra, 10 mL de HNO <sub>3</sub> , 10 mL de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e 20 mL de peróxido de hidrogênio 30%	ICP OES	Mg: 1026,3 P: 916,2 Zn: 869,9 Ca: 140,8 Al e Fe: 4,7 Cr: 0,258 Pb: 0,009 Cu e Ni: 0,004 V e Si: 0,001	BRESSANI et al. (2006)

Tabela 3. Trabalhos da literatura que investigaram a determinação elementar em óleos lubrificantes.

Óleo lubrificante usado	Cu e Pb	MAD: 1 mL de amostra, 10 mL de HNO <sub>3</sub> , 10 mL de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e 15 mL de peróxido de hidrogênio 30%	Análise potenciométrica derivativa	Pb: 0,067 Cu: 0,023	MUNOZ et al., (2006)
Óleo lubrificante novo e usado	Cr, Cu, Fe, Ni, Pb Sb e Zn	MAD: 0,2 g de amostra, 5 mL de HNO <sub>3</sub> , 1 mL de HCl e 2 mL de peróxido de hidrogênio 30%	HR-CS FAAS	Não informado	AMORIM e NETO (2008)
Óleo lubrificante novo e usado	Zn	Extração ácida: 20 mg de amostra, 2,0 mL de HCl e 2,0 mL de peróxido de hidrogênio 30%	ASV	4,3	FERREIRA e BARBEIRA (2009)
Óleo lubrificante novo e usado	Al, Ba, Mo, Si e V	Emulsificação: 0,3 g de amostra, 1,275 mL de querosene de aviação, 0,225 mL de hexano, 1,2 mL de triton X-100 e 0,3 mL de HNO <sub>3</sub>	HR-CS FAAS	Não informado	AMORIM e NETO (2009)
Óleo lubrificante novo	Ca, Mg e Zn	Micro emulsão: 0,1 g de amostra, 2,5 g querosene de aviação, 0,1 mL de HNO <sub>3</sub> 1,4 mol L <sup>-1</sup> e 10 mL de n-propanol	FAAS	Ca: 1,3 Mg: 0,052 Zn: 0,41	ZMOZINSKI et al. (2010)
Óleo lubrificante usado	Cu, Fe, Pb, Ni e Zn	Decomposição em forno mufla: 10 g de amostra, 1 g de ácido sulfanílico,	FAAS	Cu: 0,132 Fe: 1,350	SILVEIRA et al. (2010)

		forno mufla a 650 °C por		Pb: 0,468	
		5 11		Ni: 0,435 Zn: 0,075	
Óleo lubrificante usado	Al, Cr e Fe	Micro emulsão: 1 mL de amostra, 3 mL de Tween 80 e HNO <sub>3</sub> 1%	GF AAS	Não informado	CHEN e ZHENG (2012)
Óleo lubrificante usado	Cu, Fe e Mn	Quebra de emulsão: 6,4 mL de amostra, 1,6 mL de tolueno	FAAS	Cu: 0,0029 Fe: 0,077 Mn: 0,0082	CALDAS <i>et al.</i> (2013)
Óleo lubrificante usado	Cr, Cu e Fe	Micro emulsão: 0,15 g de amostra, 2,5 g de querosene de aviação, 0,4 g de Triton X-100, 0,3 mL de HNO <sub>3</sub> 1,4 mol L <sup>-1</sup> , 10 mL de n-propanol	GF AAS	Fe: 1,9 Cr: 0,04 Cu: 0,2	LEITE et al. (2015)
Óleo lubrificante usado	Ag, Ba, Cu, Mn e Ni	Emulsão: 0,5 g de amostra, 0,5 ml de HNO <sub>3</sub> e 1 g de Triton X-100	ICP OES	Ag: 0,00192 Ba: 0,00107 Cu: 0,00692 Mn: 0,00116 Ni: 0,0180	TEKIE <i>et al</i> . (2015)
Óleo lubrificante usado	Cr, Cu, Fe, Ni e Pb	Extração por quebra de emulsão: 2 g de amostra, 2 mL de HNO <sub>3</sub> 10%, Triton X-114 7%.	ICP-MS	Não informado	AL-DALAHMEH et al. (2019)

#### 3.7 Preparo de amostra

Entre os desafios enfrentados na determinação elementar, destacam-se a presença de elementos traço (na ordem de  $\mu$ g L<sup>-1</sup>) nas amostras e a possibilidade de interferências de componentes da matriz durante a análise (ANDRUCH *et al.*, 2013). Apesar dos avanços tecnológicos, a maioria das técnicas analíticas não permitem a determinação direta desses elementos (sem preparo de amostras). O conhecimento prévio das propriedades físico-químicas da matriz e do analito permite escolher o método de preparo de amostra mais adequado (KRUG, 2008). Matrizes que contém elevado teor de matéria orgânica como os óleos lubrificantes necessitam de procedimentos de preparo de amostra eficientes e que permitam reduzir a quantidade de carbono da amostra e remover interferentes (DA SILVA, 2017). Vários métodos têm sido propostos na literatura para a análise do óleo lubrificante. Além da digestão ácida, o preparo pode ser feito por meio da diluição da amostra com solventes orgânicos, preparo de emulsões e/ou micro emulsões e extração/pré-concentração.

#### 3.7.1 Digestão

As digestões geralmente são realizadas através de um aquecimento da amostra com a adição de ácidos inorgânicos como HNO<sub>3</sub>, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HF ou utilizando também H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como auxiliar de oxidação. Esse aquecimento pode ser feito em chapas ou blocos de aquecimento em frascos abertos ou fechados, onde as amostras orgânicas são oxidadas e os elementos são solubilizados na solução ácida na forma inorgânica que é compatível com várias técnicas espectrométricas (LEITE, 2015; DE OLIVEIRA, 2003). Embora sejam métodos de preparo de amostra eficientes, pode haver perda dos analitos por volatilização, risco de contaminação da amostra, além do elevado tempo necessário para a realização do procedimento (principalmente em sistemas abertos) (FERREIRA, 2008; VIEIRA *et al.*, 2009; ZMOZINSKI, 2010).

Pouzar *et al.* (2001) determinaram Cu, Cr, Cu, Fe, Pb e Zn em amostras de óleos lubrificantes usados por espectroscopia de fluorescência de raios-X. Os autores utilizaram 300 mg de amostra e 7 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e um forno de micro-ondas com cavidade. Bressani (2005) desenvolveu um método de digestão baseado na adição gradual, utilizando sistema mecanizado, de 600 mg de óleo lubrificante sobre 10 mL de

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aquecido, visando a posterior determinação de Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb, Si, Sn, Sr, V e Zn por ICP OES.

#### 3.7.2 Diluição com solvente orgânico

A diluição com solvente orgânico consiste na diluição da amostra em um solvente adequado. Entres os solventes mais utilizados estão o querosene, xileno e 2-propanol (ZMOZINSKI, 2010). Apesar de ser um método simples e rápido, implica em alguns problemas como a baixa estabilidade das soluções preparadas, custo elevado de padrões orgânicos quando comparados aos padrões inorgânicos e a toxicidade dos solventes utilizados (AUCÉLIO *et al.*, 2007; FERREIRA; BARBEIRA, 2009). A norma ABNT NBR 14066 é utilizada pelo PMQL para determinar as concentrações de Ba, Ca, Mg e Ba em óleos lubrificantes novos com determinação por FAAS. O método consiste na diluição das amostras em querosene de aviação (ZMOZINSKI, 2010).

Kuokkanen *et al.* (2001) utilizaram querosene na diluição das amostras de óleo lubrificante usado para a determinação de Cd, Cu, Cr, Ni, Pb e V por ICP OES. Vähäoja *et al.* (2005) realizaram um estudo similar onde determinaram os metais de desgaste Cu, Cr, Fe, Ni e Zn em óleos lubrificantes usados. O preparo das amostras foi feito com a diluição em querosene. Adicionalmente, também foi realizado um estudo comparativo utilizando as técnicas de FAAS e ICP OES. Zmozinski *et al.* (2010) desenvolveram um método para determinação de Ca, Mg e Zn por FAAS em óleo lubrificante onde as amostras foram diluídas com uma pequena quantidade de querosene de aviação e n-propanol.

#### 3.7.3 Emulsão/micro emulsão

O uso de emulsões representa uma alternativa para o preparo de amostra onde não há destruição total da matriz (ZMOZINSKI *et al.*, 2010). Trata-se de um sistema heterogêneo formado por duas fases líquidas, uma delas dispersa na outra por meio de um processo mecânico (LEPRI *et al.*, 2011). Apesar de ser um procedimento simples, as emulsões formadas muitas vezes não apresentam boa estabilidade podendo comprometer os resultados (CHAVES *et al.*, 2008). Souza *et al.* (2004), desenvolveram uma emulsão do tipo óleo/água como método de preparo de amostra para determinar Cr, Mo, Ni, Ti e V em óleos lubrificantes usados. Leite *et al.* (2015), desenvolveram um método para a determinação de Cr e Fe em óleos lubrificantes usados por GF AAS utilizando uma micro emulsão composta por querosene, Triton X-100 (surfactante) e HNO<sub>3</sub> concentrado. A mistura foi colocada em banho ultrassônico e posteriormente foi adicionado n-propanol.

#### 3.7.4 Extração

A extração do analito é outra forma de preparo de amostra, onde se combinam as vantagens da separação da matriz e a pré-concentração, aumentando significativamente os limites de detecção (LEITE, 2015). A extração líquido-líquido (LLE) é um método clássico de extração e pré-concentração, onde ocorre a partição do analito entre duas fases líquidas imiscíveis (orgânica e aquosa). A eficiência da extração vai depender da afinidade do analito pelo solvente de extração, da razão entre as fases e do número de extrações (QUEIROZ et al., 2001). No entanto, sua aplicação tem diminuído principalmente por exigir grandes volumes de solventes orgânicos que são potencialmente tóxicos (MARTINS et al., 2012; HANNA, 2015). Neste contexto, existe uma constante necessidade de desenvolver novos métodos de preparo de amostra que permitam a redução do consumo de reagentes, a geração de resíduos e o gasto energético, diminuindo os impactos negativos sobre o meio ambiente e a exposição do analista, levando em conta os princípios da Química Analítica Verde (PRIMEL et al., 2017). Assim, estão sendo desenvolvidos novos métodos visando a miniaturização e simplificação do preparo de amostra como a microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) e a microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa (RP-DLLME) (YAN; WANG, 2013).

#### 3.7.5 Microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME)

A DLLME foi desenvolvida por REZAEE *et al.* (2006) para a extração e préconcentração de analitos orgânicos em amostras aquosas. A DLLME consiste na formação de um sistema ternário de solventes, a partir da mistura entre a amostra (normalmente aquosa), um solvente extrator (imiscível na amostra aquosa) e um solvente dispersor (miscível nas duas fases) (DOS REIS, 2018). O processo de extração ocorre de forma muito parecida com a LLE (MARTINS *et al.*, 2012). O procedimento é bastante simples e ocorre em duas etapas. Na primeira etapa, a mistura contendo os solventes extrator e dispersor é injetada rapidamente na amostra com o auxílio de uma seringa. Com a turbulência gerada produz-se uma solução turva, dando origem à formação de microgotículas, que se dispersam na amostra aquosa. Devido à grande área de contato entre o solvente extrator e a amostra o equilíbrio é atingido rapidamente, levando a um tempo de extração muito curto. A segunda etapa é a centrifugação da solução turva onde a fase sedimentada é depositada no fundo do tubo, a qual pode ser retirada e analisada por uma técnica analítica adequada (REZAEE, 2010; MARTINS *et al.*, 2012; PRIMEL *et al.*, 2017). Na Figura 2, estão mostradas as etapas envolvidas na DLLME.



Figura 2. Etapas da microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME).

Fonte: Adaptado de MARTINS et al., 2012.

Quando comparada a outros procedimentos de extração, a DLLME apresenta algumas vantagens como simplicidade na operação, rapidez, baixo custo, elevada eficiência de extração e fator de enriquecimento e menor consumo de solventes orgânicos (MOREIRA *et al.*, 2014). No entanto, apresenta algumas limitações como o fato de a centrifugação limitar o volume da amostra e a utilização de solventes clorados (como solventes extratores). Embora sejam utilizados em baixos volumes (na ordem de  $\mu$ L), são tóxicos. Além disso, a maioria dos solventes clorados são apolares, o que limita a aplicação em amostras não aquosas, como os óleos (YAN; WANG, 2013; PRIMEL *et al.*, 2017). Portanto, algumas modificações têm sido propostas para a

DLLME com o objetivo de aprimorá-la, substituindo reagentes tóxicos e aumentando as possibilidades de aplicação (MOREIRA *et al.*, 2014).

#### 3.7.6 Microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa (RP-DLLME)

A RP-DLLME foi proposta pela primeira vez por Hashemi *et al.* (2010) para a extração e pré-concentração de oleuropeína em águas residuais provenientes do processamento da azeitona. A RP-DLLME é uma derivação da DLLME, onde há a inversão da polaridade da fase orgânica (apolar), a qual na RP-DLLME torna-se a amostra e a fase aquosa passa a ser o solvente extrator que geralmente é um ácido mineral diluído como o HNO<sub>3</sub> ou água. Um solvente adicional pode ser usado como dispersante para permitir o contato entre as fases que normalmente é um álcool de cadeia curta. Além disso, na RP-DLLME pode ser empregado o controle de temperatura da extração, agitação em vórtex ou banho de ultrassom (HASHEMI *et al.*, 2010; DA SILVA, 2017; FERREIRA *et al.*, 2021). Os analitos presentes na fase orgânica são extraídos para a fase aquosa (solvente extrator e dispersor) e, após a centrifugação, ocorre a sedimentação da fase aquosa (fase sedimentada) que pode ser recolhida e analisada por técnica analítica adequada (LÓPEZ-GARCIA *et al.*, 2015). Na Figura 3, estão mostradas as etapas envolvidas na RP-DLLME.

**Figura 3.** Etapas da RP-DLLME. (1) injeção da mistura de solventes dispersor e extrator; (2) formação de solução turva; (3) centrifugação; (4) retirada da amostra e (5) retirada da fase sedimentada.



Fonte: Adaptado de LOURENÇO, 2016.

Entre as vantagens associadas à RP-DLLME, estão o consumo de pequenas quantidades de reagentes e com menor toxicidade, menor geração de resíduos, simplicidade e rapidez (KALSCHNE, 2020). No entanto, a RP-DLLME ainda é pouco reportada na literatura, principalmente visando a determinação elementar (LOURENÇO, 2016; DA SILVA, 2017).

López-Garcia et al. (2014), desenvolveram uma pesquisa empregando a RP-DLLME em amostras de óleo comestível com o objetivo de determinar Cd e Pb. Os autores utilizaram 10 g com aquecimento a 80 °C, 300 µL de HNO<sub>3</sub> 3% (v/v) como solvente extrator (na presença de isopropanol 75% v/v, como solvente dispersor). Para a determinação elementar foi utilizada a GF AAS. O aquecimento, antes da extração, tem a finalidade de diminuir a viscosidade da amostra. Lourenço et al. (2019), desenvolveram um método empregando a RP-DLLME para extração e pré-concentração de Ca, K, Mg e Na em biodiesel com determinação por FAAS. Os autores utilizaram 10 g de amostra, 350  $\mu$ L de HNO<sub>3</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> como solvente extrator e 650  $\mu$ L de isopropanol como solvente dispersor. Ferreira et al. (2021), aplicaram a RP-DLLME assistida por vórtex para a extração de Cu, Mn, Ni e Pb em óleo diesel para posterior determinação por espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF). Neste trabalho, os autores utilizaram 5,0 mL de amostra, 100 µL HNO<sub>3</sub> 0,075 mol L<sup>-1</sup> como solvente extrator e a agitação em vórtex para promover a dispersão. É importante destacar, que não foi encontrado nenhum trabalho na literatura que investigou a utilização da RP-DLLME para a extração e pré-concentração de metais em óleo lubrificante.

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

#### 4.1 Amostras e reagentes

As amostras de óleos lubrificantes usados foram obtidas a partir de coletores de óleos lubrificantes (após a troca de óleo) em oficinas mecânicas da região. Já as amostras de óleos lubrificantes novos foram obtidas no comércio local em lojas especializadas. As amostras utilizadas no trabalho estão descritas na Tabela 4.

Amostra	Novo/usado	Tipo de lubrificante	Classificação
1	Usado	Óleo de motor de caminhão	15W40
2	Usado	Óleo de motor de motocicleta	10W30
3	Usado	Mistura de óleos	-
4	Novo	Óleo de máquina	15W40
5	Novo	Óleo de motor de automóvel	20W50
6	Novo	Óleo de motor de automóvel	20W50
7	Usado	Mistura de óleos	-

Tabela 4. Óleos lubrificantes novos e usados utilizados no trabalho.

As amostras 3 e 7 foram obtidas a partir de coletores que continham uma mistura de diferentes tipos de óleos lubrificantes. Para a otimização do método foi utilizada a amostra 3, devido a maior concentração de Pb. As demais amostras foram utilizadas na etapa de aplicação do método, após otimização e validação.

Todas as soluções de referência utilizadas no desenvolvimento do trabalho foram preparadas utilizando H<sub>2</sub>O ultrapura obtida através de um sistema de purificação (resistividade 18,2 M $\Omega$  cm) modelo Direct-Q UV3<sup>®</sup> (Millipore, USA). Para o preparo das soluções de referência durante a calibração, foram feitas diluições adequadas a partir da solução de referência estoque de Pb 1000 mg L<sup>-1</sup> (SpecSol, Brasil). As soluções de ácido nítrico avaliadas como solvente extrator foram preparadas a partir de HNO<sub>3</sub> 65% (Merck, Alemanha), bidestilado em um destilador de ácidos *sub-boiling* modelo DuoPUR<sup>®</sup> (Milestone, Itália). Além do HNO<sub>3</sub> destilado, também foram utilizados H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 95-97% (Dinâmica, Brasil) durante a digestão das amostras como método comparativo. Como solventes dispersores, foram avaliados o 1-propanol 99,5% (Sigma-Aldrich, USA), isopropanol anidro 99,5% (Sigma-Aldrich), etanol absoluto 99,8% (Sigma-Aldrich), metanol anidro 99,8% (Sigma-Aldrich), acetonitrila grau HPLC (Sigma-Aldrich), acetona PA (CRQ, Brasil). Soluções de referência de Pd 1000 mg L<sup>-1</sup> (Sigma-Aldrich), solução de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 10000 mg L<sup>-1</sup> (Perkin Elmer, USA) e dihidrogenofosfato de amônio (NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) 10% (Perkin Elmer, USA) foram avaliados como modificadores químicos nas determinações por GF AAS. Argônio com pureza de 99,999% (White Martins, Brasil) foi utilizado nas determinações por HR-CS GF AAS. Acetileno 99,8% (White Martins) foi utilizado para as determinações por HR-CS FAAS.

## 4.2 Instrumentação

As determinações de Pb foram realizadas no Laboratório de Espectrometria Atômica do Centro Integrado de Análises (CIA) da FURG utilizando um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS) modelo ContrAA 700 (Analytik Jena, Alemanha), o qual está demonstrado na Figura 4.

**Figura 4.** Espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS) utilizado nas determinações de Pb.



Fonte: Próprio autor.

O equipamento de HR-CS AAS possui os atomizadores por chama e por forno de grafite. O espectrômetro foi operado com tubos de grafite revestidos com grafite pirolítico (Analytik Jena) com plataforma integrada e com orifício para injeção de líquidos. Como fonte de radiação, foi utilizada uma lâmpada de arco curto de Xe (Analytik Jena), a qual permite a emissão de radiação dentro da faixa espectral entre 185 e 900 nm. O equipamento também conta com um duplo monocromador (Analytik Jena) de alta resolução composto por um prisma para pré-separação de ordens espectrais e uma grade do tipo *Echelle*. O sistema óptico permite obter uma resolução espectral de  $\lambda/\Delta\lambda = 145000$ , o que corresponde a uma banda espectral inferior a 2 pm por pixel em 200 nm.

Para a pesagem das amostras foi utilizada uma balança analítica modelo AG220A (Gehaka, Brasil). Para o aquecimento das amostras previamente à RP-DLLME foi utilizada uma chapa de aquecimento modelo 752A (Fisatom, Brasil). A centrifugação foi realizada em centrífuga modelo Q222T (QUIMIS, Brasil) com capacidade para 12 tubos de 15 mL e velocidade máxima de 4000 rpm. Para a digestão das amostras foi utilizado um bloco digestor com 40 provas modelo LUCA 23/02 (Lucadema, Brasil).

Para a realização da RP-DLLME foram utilizados tubos de fundo cônico de 15 mL de polipropileno (Sarstedt, Alemanha). Para a injeção da mistura de solventes extrator e dispersor, coleta da fase sedimentada aquosa (após a RP-DLLME), diluição das soluções de referência durante a calibração e introdução dos extratos, amostras e modificadores no forno de grafite foram utilizadas micropipetas de volumes variáveis (1,0 a 10,0  $\mu$ L; 10,0 a 100,0  $\mu$ L; 100,0 a 1000,0  $\mu$ L e 1000,0 a 5000,0  $\mu$ L) (Olen, China). As vidrarias utilizadas no desenvolvimento do trabalho foram descontaminadas com água e detergente EXTRAN. Em seguida, foram enxaguadas com água destilada e descontaminadas por imersão em um banho de HNO<sub>3</sub> 20% (v/v), por 24 h. Após este período, foram lavadas com água ultrapura e submetidas a secagem em temperatura ambiente.

#### 4.3 Otimização da RP-DLLME

Com a finalidade de elevar a eficiência da extração e pré-concentração do chumbo na amostra os parâmetros otimizados foram a proporção entre os solventes dispersor e extrator (70:30, 50:50, 30:70 e 15:85), o tipo e a concentração do solvente

extrator (água e HNO<sub>3</sub> 1, 2, 3 e 4 mol L<sup>-1</sup>), o tipo de solvente dispersor (etanol, metanol, n-propanol, isopropanol, acetonitrila, acetona e sem dispersor), o tipo de agitação (manual, em vórtex e sem agitação) e a temperatura de aquecimento da amostra em banho maria (60, 70, 80 e 90 °C).

As otimizações ocorreram de maneira univariada, utilizando a amostra 3, uma amostra de óleo lubrificante usado contendo naturalmente o analito. Todos os tratamentos de dados foram realizados com o auxílio do programa *Microsoft Excel* 2010. Para os testes de comparação de médias foi utilizado o programa *InStat GraphPad versão 3.10*. Durante a otimização da RP-DLLME, foi utilizado o teste *t*-*student* para a comparação entre duas médias considerando um nível de significância de 95%. Para a comparação entre três ou mais médias, foi utilizada a análise de variância (ANOVA), optando-se pelo teste de múltiplas comparações de *Tukey-Kramer*, com nível de confiança de 95%.

#### 4.4 Procedimento da RP-DLLME

Foram pesadas 5 g de amostra em tubos de polipropileno de 15 mL com fundo cônico e aquecidas em banho maria a 90 °C por 15 min. Após, com o auxílio de uma micropipeta foi feita a adição de 1,0 mL da mistura de solventes (contendo 300  $\mu$ L de isopropanol e 700  $\mu$ L de HNO<sub>3</sub> 2 mol L<sup>-1</sup>) na amostra. Em seguida, a mistura foi agitada manualmente por 1 min e centrifugada a 4000 rpm por 10 min para a separação das fases. O excesso da fase orgânica foi descartado com auxílio de uma pipeta de *Pasteur* e a fase aquosa sedimentada foi retirada com uma micropipeta e transferida para outro tubo de polipropileno de 15 mL. O volume do extrato foi diluído a 1,0 mL com água ultrapura, sendo introduzidos 10,0  $\mu$ L desta solução no HR-CS GF AAS para a determinação de Pb.

#### 4.5 Determinação de Pb por HR-CS GF AAS

Inicialmente, os tubos de grafite foram condicionados termicamente, utilizando o programa de formatação recomendado pelo fabricante do equipamento de HR-CS AAS. Os tubos de grafite também foram submetidos a um programa de aquecimento recomendado pelo fabricante para descontaminação, sempre que necessário, até que os valores de branco fossem considerados desprezíveis (absorbância integrada inferior a 0,002 s). Os extratos da RP-DLLME e as soluções de referência foram pipetadas

manualmente sobre a plataforma integrada. As temperaturas de pirólise e atomização foram avaliadas para os extratos da RP-DLLME e para as soluções de referência, na presença ou não dos modificadores químicos (mistura contendo  $Pd(NO_3)_2$  1000 mg L<sup>-1</sup> e  $Mg(NO_3)_2$  1% e  $NH_4H_2PO_4$  1%). Todas as determinações foram centradas no pixel 101 ± 1 do espectrômetro. O programa de temperatura empregado (após otimização) para a determinação de Pb por HR-CS GF AAS está mostrados na Tabela 5.

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (°C s <sup>-1</sup> )	Tempo (s)	Ar (L min <sup>-1</sup> )
Secagem 1	80	6	20	2,0
Secagem 2	90	3	20	2,0
Secagem 3	110	5	20	2,0
Pirólise	800	300	10	2,0
Auto-zero	800	0	5	0
Atomização	1700	1500	4	0
Limpeza	2450	500	4	2,0

**Tabela 5.** Programa de temperatura empregado nas determinações de Pb por HR-CS GF AAS, após RP-DLLME.

#### 4.6 Digestão ácida com aquecimento convencional

O método de digestão ácida por via úmida com aquecimento convencional foi adaptado do trabalho de Zmozinski *et al.* (2010). Uma massa de 0,1 g de amostra foi pesada diretamente em tubos de digestão de vidro. A seguir, foi adicionado 5 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado. Os tubos foram levados a um bloco digestor e gradualmente aquecidos até 160 °C por 90 min. Após este período, os tubos foram deixados resfriar a temperatura ambiente. Com os tubos já frios, foram adicionados 3,5 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e deixados em repouso *overnight* em uma pré digestão. Posteriormente, os tubos foram gradualmente aquecidos no bloco digestor até uma temperatura de 170 °C (em uma rampa de 10 °C a cada 30 min), onde permaneceram por mais 2,5 h. Os produtos da digestão ácida foram transferidos para tubos de fundo cônico de 50 mL de polipropileno (Sarstedt, Alemanha) e o volume completado a 25,0 mL com água ultra pura. O tempo total de decomposição foi de 9 h.

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### 5.1 Avaliação da RP-DLLME

#### 5.1.1 Escolha da proporção entre solvente dispersor e extrator

A proporção adequada entre os volumes de solventes dispersor e extrator é extremamente importante na RP-DLLME, pois pode influenciar na eficiência de extração dos analitos e na separação das fases (LOURENÇO *et al.*, 2019). Nesta etapa, foram avaliadas as proporções 70:30, 50:50, 30:70, 15:85% (v/v) na mistura dos solventes dispersor e extrator com volume total de 1,0 mL, conforme a Figura 5.

**Figura 5.** Avaliação da proporção entre os volumes de solventes dispersor e extrator. As barras de erro representam o desvio padrão (n = 5). Condições: 5 g de amostra; isopropanol (como solvente dispersor); solução de HNO<sub>3</sub> 2 mol L<sup>-1</sup> (como solvente extrator); aquecimento em banho maria a 75 °C por 10 min; centrifugação a 4000 rpm por 10 min e agitação manual durante 1 min; pirólise a 900 °C e atomização a 1900 °C.



Conforme os resultados apresentados na Figura 5, as proporções 70:30 e 50:50 não apresentaram diferença significativa (p > 0,05) nos valores de absorbância integrada. A proporção 15:85 foi a proporção que apresentou a menor extração do analito. Já a proporção 30:70 forneceu os maiores valores em absorbância integrada. Na Figura 6, estão demonstradas as imagens após a injeção das misturas de solventes e após a centrifugação.

**Figura 6.** Imagens após a avaliação da proporção entre os volumes de solventes dispersor e extrator na RP-DLLME. (A) 70:30 (v/v); (B) 50:50 (v/v); (C) 30:70 (v/v) e (D) 15:85 (v/v).



No geral, todas as proporções forneceram uma boa dispersão da mistura dos solventes na amostra e uma boa separação das fases. Foi possível perceber, que quanto maior a proporção de solvente extrator, menos intensa foi a coloração amarela no extrato. A proporção 70:30 (Figura 6A) apresentou uma coloração amarela mais intensa, proveniente de compostos presentes na amostra. As proporções 30:70 (Figura 6C) e 15:85 (Figura 6D), apresentaram um extrato menos turvo e mais límpido. Portanto, considerando o aspecto visual e os maiores valores de absorbância integrada obtidos para a proporção 30:70 (Figura 5), acompanhada do menor valor de RSD (3,5%), esta proporção foi selecionada para a avaliação dos próximos parâmetros.

DA SILVA (2017) aplicou a RP-DLLME combinada a uma otimização multivariada para a determinação de Ca, Mg, Na e K em biodiesel por F AAS, utilizando uma proporção 3:1 entre uma solução de HNO<sub>3</sub> 5% (v/v) (solvente extrator) e isopropanol (solvente dispersor). Segundo os autores, a extração dos metais pode ser favorecida quando a solução extratora contém uma proporção mais elevada de HNO<sub>3</sub>,

uma vez que os íons metálicos tendem a migrar da fase orgânica para a fase aquosa ácida por partição.

#### 5.1.2 Escolha do solvente extrator

Para o procedimento da RP-DLLME o solvente extrator deve ser imiscível na amostra, ter maior densidade e possuir uma boa capacidade de extração do analito. Os solventes extratores geralmente utilizados em procedimentos de extração por RP-DLLME são o HNO<sub>3</sub> diluído ou água (LOURENÇO *et al.*, 2019; ÖZZEYBEK *et al.*, 2020). Nesta etapa foram avaliadas a água e soluções de HNO<sub>3</sub> nas concentrações de 1, 2, 3, 4 mol L<sup>-1</sup>, de acordo com a Figura 7.

**Figura 7.** Avaliação da concentração do solvente extrator. As barras de erro representam o desvio padrão (n = 5). Condições: 5 g de amostra; 300  $\mu$ L de isopropanol (como solvente dispersor); 700  $\mu$ L de solvente extrator; aquecimento em banho maria a 75 °C por 10 min; centrifugação a 4000 rpm por 10 min e agitação manual durante 1 min; pirólise a 900 °C e atomização a 1900 °C.



De acordo com os resultados apresentados na Figura 7, quando a água foi utilizada como solvente extrator não forneceu uma boa separação das fases inviabilizando a retirada da fase sedimentada. As soluções com maiores concentrações  $(3,0 \text{ e } 4,0 \text{ mol } \text{L}^{-1})$  apresentaram uma queda no sinal analítico quando comparadas com as demais concentrações. As soluções de HNO<sub>3</sub> 1,0 e 2,0 mol L<sup>-1</sup> apresentaram valores

de absorbância integrada semelhantes, sem diferença significativa (p > 0,05). Entretanto, a solução de HNO<sub>3</sub> 2 mol L<sup>-1</sup> apresentou o menor valor de RSD (10%) e, por isso, foi escolhida para a avaliação dos próximos parâmetros.

Resultados semelhantes foram encontrados KALSCHNE et al. (2020) que utilizaram uma solução de HNO<sub>3</sub> 2 mol  $L^{-1}$  para extração e pré-concentração de Níquel em gordura vegetal hidrogenada, com RSD menor que 3 %.

#### 5.1.3 Escolha do solvente dispersor

Na RP-DLLME, o solvente dispersor deve ser miscível tanto no solvente extrator quanto na fase orgânica (amostra) e promover uma fina dispersão entre ambas as fases, resultando em uma maior área superficial. Nesta etapa, foram avaliados os solventes etanol, metanol, n-propanol, isopropanol, acetonitrila e acetona, além da condição sem a presença de solvente dispersor, conforme a Figura 8.

**Figura 8.** Avaliação do tipo de solvente dispersor. As barras de erro representam o desvio padrão (n = 5). Condições: 5 g de amostra; 300  $\mu$ L de solvente dispersor; 700  $\mu$ L de HNO<sub>3</sub> 2 mol L<sup>-1</sup> (como solvente extrator); aquecimento em banho maria a 75 °C por 10 min; centrifugação a 4000 rpm por 10 min e agitação manual durante 1 min; pirólise a 900 °C e atomização a 1900 °C.



De acordo com os resultados da Figura 8, foi possível observar a influência do solvente dispersor na RP-DLLME, pois na ausência do solvente dispersor foram obtidos os menores valores de absorbância integrada. Os solventes etanol e acetona também apresentaram uma baixa eficiência de extração. Entre os solventes que apresentaram os maiores valores de absorbância integrada (n-propanol e isopropanol), o isopropanol foi selecionado por apresentar um menor RSD (10%).

LÓPEZ-GARCIA *et al.* (2014) utilizaram o isopropanol como solvente dispersor para extração e pré-concentração de Cd e Pb em óleos comestíveis por GF AAS. LOURENÇO *et al.* (2019), encontraram resultados satisfatórios utilizando o isopropanol como solvente dispersor para extração e pré-concentração de Ca, K, Mg e Na em biodiesel com determinação por FAAS.

#### 5.1.4 Escolha do tipo de agitação

Até a avaliação do tipo de solvente dispersor, foi realizada a agitação manual por 1 min, após a injeção da mistura de solventes. Nesta etapa, foram avaliadas diferentes formas de agitação (sem agitação, agitação manual e agitação em vórtex, ambas por 1 min), conforme a Figura 9. **Figura 9.** Avaliação do tipo de agitação. As barras de erro representam o desvio padrão (n = 5). Condições: 5 g de amostra; 300  $\mu$ L de isopropanol (como solvente dispersor); 700  $\mu$ L de HNO<sub>3</sub> 2 mol L<sup>-1</sup> (como solvente extrator); aquecimento em banho maria a 75 °C por 10 min e centrifugação a 4000 rpm por 10 min; pirólise a 900 °C e atomização a 1900 °C.



Não houve diferença significativa (p > 0,05) entre a agitação manual e sem agitação. No entanto, a agitação manual forneceu um extrato mais límpido. Já a agitação em vórtex não forneceu uma boa separação das fases (Figura 10), inviabilizando a retirada da fase sedimentada, além de apresentar uma coloração marrom da amostra, a qual diferiu das demais condições. Como a condição de agitação manual apresentou um menor RSD (14%), esta foi selecionada para os próximos experimentos. KALSCHNE *et al.* (2020), utilizaram a agitação manual no procedimento da RP-DLLME para a determinação de Cd, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn em óleo de peixe por ICP-OES.

**Figura 10.** Imagens após a avaliação do tipo de agitação. As fotografias foram registradas após a etapa de centrifugação. (A) sem agitação; (B) agitação manual por 1 min e (C) agitação em vórtex por 1 min.



## 5.1.5 Escolha da temperatura

Foi avaliada a influência da temperatura de aquecimento das amostras antes do procedimento da RP-DLLME. Foram avaliadas as temperaturas de 60, 70, 80 e 90 °C utilizando as condições experimentais, até então otimizadas. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 11.

**Figura 11.** Avaliação da temperatura do banho maria, antes da aplicação da RP-DLLME. As barras de erro representam o desvio padrão (n = 5). Condições: 5 g de amostra; 300  $\mu$ L de isopropanol (como solvente dispersor); 700  $\mu$ L de HNO<sub>3</sub> 2 mol L<sup>-1</sup> (como solvente extrator); aquecimento em banho maria nas temperaturas avaliadas por 10 min; centrifugação a 4000 rpm por 10 min e agitação manual durante 1 min; pirólise a 900 °C e atomização a 1900 °C.



Conforme os resultados apresentados na Figura 11, observou-se que o aumento da temperatura de aquecimento contribuiu para uma maior interação entre a amostra e a mistura de solventes extrator e dispersor, pois utilizando as temperaturas de 80 e 90 °C foi observado um aumento significativo nos valores de absorbância integrada, especialmente em 90 °C. Assim, foi selecionada a temperatura de 90 °C para os próximos experimentos. É importante salientar, que temperaturas superiores a 90 °C não foram avaliadas devido a limitação do banho maria que não permitiu temperaturas de trabalho superiores. Esses resultados estão de acordo com trabalhos encontrados na literatura, onde o aquecimento de amostras foi aplicado por LOPEZ-GARCIA *et al.* (2014) para a determinação de Cd e Pb em amostras de óleos comestíveis por GF AAS e por LOURENÇO *et al.* (2019) para a determinação de Cd e Pb F AAS. Os autores utilizaram a temperatura de 75 °C para aquecimento da amostra e relataram que

temperaturas mais elevadas contribuíram para a eficiência da extração dos analitos em amostras viscosas.

Como houve uma modificação na temperatura de aquecimento da amostra de 75 para 90 °C, foram avaliadas as proporções entre solventes dispersor e extrator novamente nesta temperatura, conforma a Figura 12.

**Figura 12.** Avaliação da proporção entre os volumes de solventes dispersor e extrator a 90 °C. As barras de erro representam o desvio padrão (n = 5). Condições: 5 g de amostra; isopropanol (como solvente dispersor); HNO<sub>3</sub> 2 mol L<sup>-1</sup> (como solvente extrator); aquecimento em banho maria a 90 °C por 10 min; centrifugação a 4000 rpm por 10 min e agitação manual durante 1 min; pirólise a 900 °C e atomização a 1900 °C.



Proporção entre solvente dispersor e extrator, % (v/v)

O comportamento foi praticamente o mesmo observado no item 5.1.1 (Figura 5), exceto para a condição 70:30 (v/v), a qual não forneceu uma boa separação das fases com aquecimento a 90 °C, inviabilizando a retirada da fase sedimentada. Portanto, a proporção 30:70 foi mantida para os próximos experimentos.

#### 5.2 Determinação de Pb por HR-CS GF AAS

#### 5.2.1 Avaliação das temperaturas de pirólise e atomização

Na técnica de GF AAS, a etapa de vaporização/atomização depende da forma como o analito está presente na matriz, assim como pode ser influenciada pela presença de concomitantes da matriz através de interferências espectrais e não espectrais (WELZ *et al.*, 2003). Neste sentido, é de fundamental importância estudar o comportamento térmico dos analitos durante as etapas de pirólise e atomização, na presença ou não de modificadores químicos, tanto para as amostras como para as soluções de referência. Portanto, após a otimização da RP-DLLME, foram avaliadas as temperaturas de pirólise e atomização, na presença ou não de modificadores químicos. Na Figura 13, estão demonstrados os sinais transientes obtidos para os extratos da RP-DLLME na presença ou não de modificadores.

**Figura 13**. Sobreposição de sinais transientes obtidos por HR-CS GF AAS utilizando a linha de ressonância secundária do Pb em 283,306 nm. Os sinais foram obtidos a partir do extrato da RP-DLLME (sem modificador) (—); extrato da RP-DLLME na presença de 5  $\mu$ L de NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 1% (—) e o extrato da RP-DLLME na presença de 5  $\mu$ L da mistura contendo Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 1000 mg L<sup>-1</sup> e Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 1% (—). Condições: 900 °C de pirólise e 1700 °C de atomização.



Antes de proceder à avaliação das curvas de pirólise e atomização, foram avaliados os sinais transientes e os perfis de absorção para os extratos da RP-DLLME sem modificador, na presença de uma solução de  $NH_4H_2PO_4$  1% e da mistura  $Pd(NO_3)_2$  1000 mg L<sup>-1</sup> e  $Mg(NO_3)_2$  1%. Foi possível observar que a utilização do modificador contendo a mistura  $Pd(NO_3)_2$  1000 mg L<sup>-1</sup> e  $Mg(NO_3)_2$  1% forneceu um sinal transiente com perfil de absorção deslocado para a direita e com uma absorbância integrada de 0,24546 s. Já os perfis de absorção utilizando o extrato da RP-DLLME (sem modificador) e na presença de  $NH_4H_2PO_4$  1% apresentaram sinais transientes com perfis gaussianos de absorção com absorbâncias integradas de 0,80392 s e 0,62287 s, respectivamente. Portanto, foram avaliadas as curvas de pirólise e atomização para estas duas condições, conforme a Figura 14.

**Figura 14.** Curvas de pirólise e atomização para o (A) extrato da RP-DLLME ( $\blacksquare$ ); solução de referência de Pb 50 µg L<sup>-1</sup> ( $\Box$ ); (B) extrato da RP-DLLME na presença de NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 1% ( $\blacksquare$ ); solução de referência de Pb 50 µg L<sup>-1</sup> na presença de NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 1% ( $\square$ ). As barras de erro representam o desvio padrão das medidas (n = 2).





Na Figura 14A, está demonstrada a avaliação das curvas de pirólise e atomização para o extrato da RP-DLLME e para uma solução de referência de Pb 50 µg L<sup>-1</sup>, na ausência de modificador químico. É possível observar que os sinais de absorbância integrada permaneceram constantes até 900 °C na curva de pirólise para o extrato da RP-DLLME. Entretanto, uma estabilidade térmica superior (até 1200 °C) foi obtida apenas para a solução de referência, ambos utilizando 1700 °C de atomização. Esse resultado evidenciou que existem componentes oriundos da matriz que tornam o Pb mais volátil, sem a presença de modificador químico. Na atomização, foi verificado um comportamento térmico semelhante entre o extrato da RP-DLLME e a solução de referência, utilizando 800 °C de pirólise.

Na Figura 14B, está apresentada a avaliação das curvas de pirólise e atomização, na presença de uma solução de NH4H2PO4 1% (como modificador químico). Durante a pirólise, foi observado um aumento na estabilidade térmica (até 1400 °C) do extrato da RP-DLLME e um comportamento bem semelhante para a solução de referência, a qual permaneceu estável até 1200 °C, ambos empregando uma temperatura de atomização de 1700 °C. Para a atomização os comportamentos térmicos para o extrato da RP-DLLME e a solução de referência foram semelhantes, com a pirólise a 1100 °C. Embora exista uma maior estabilidade térmica com o uso de modificador químico, os valores em absorbância integrada nas condições otimizadas para o extrato da RP-DLLME na ausência de modificador (0,992825 s, 800 °C de pirólise e 1700 °C de atomização) foi superior comparado ao extrato da RP-DLLME na presença do modificador (0,516225 s,

1100 °C de pirólise e 1700 °C de atomização). Considerando que a concentração de Pb em amostras de óleo lubrificante pode variar entre ng g<sup>-1</sup> e  $\mu$ g g<sup>-1</sup>, optou-se em escolher a condição que forneceu maior sensibilidade na detecção de Pb nos extratos da RP-DLLME. Portanto, a condição sem a utilização de modificador foi selecionada para os experimentos posteriores. Na Figura 15, está demonstrado o espectro de absorção resolvido temporalmente na vizinhança da linha secundário do Pb em 238,306 nm, evidenciando que não existe nenhuma interferência espectral na vizinhança da linha analítica utilizada.

**Figura 15.** Espectro de absorção resolvido temporalmente na vizinhança da linha secundária do Pb em 283,306. Condições: 10 µL de extrato da RP-DLLME, 800 °C de pirólise e 1700 °C de atomização.



#### 5.3 Performance analítica

Foram avaliadas as figuras de mérito linearidade, limite de detecção e quantificação e exatidão e precisão. O método se mostrou linear na faixa de 0,01 a 150  $\mu$ g L<sup>-1</sup>, com um coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) de 0,9991. Os limites de detecção (LOD) e limites de quantificação (LOQ) foram estimados considerando três (3 $\sigma$ ) e dez

 $(10\sigma)$  vezes o desvio padrão de 10 medições (n = 10) do branco da RP-DLLME. Os valores de LOD e LOQ do método foram de 0,002 e 0,006 µg g<sup>-1</sup>. Na Figura 16, está apresenta a curva de calibração utilizada para a avaliação da linearidade do método.

**Figura 16.** Curva de calibração obtida por HR-CS GF AAS para a linha de ressonância secundária do Pb em 283,306 nm.



Para a avaliação da exatidão, foi empregado um método comparativo empregando a HR-CS FAAS, após digestão por via úmida, da Amostra 3 (óleo usado). Na Tabela 6, estão demonstrados os valores obtidos na determinação de Pb pelo método proposto e pelo método comparativo. Entretanto, não foi possível comparar os resultados obtidos com o método proposto, pois na determinação de Pb pelo método comparativo a concentração esteve abaixo do LOD (28  $\mu$ g g<sup>-1</sup>) do método. No que diz respeito às determinações de Pb nas amostras de óleos lubrificantes novos e usados, as concentrações de Pb variaram entre 0,003 e 0,032  $\mu$ g g<sup>-1</sup>, com RSDs inferiores a 23%.

Amostra	RP-DLLME/	Digestão por via úmida/
	HR-CS GF AAS $(n = 5)$	HR-CS FAAS $(n = 3)$
Amostra 1 (óleo usado)	$0,023 \pm 0,005$	ND
Amostra 2 (óleo usado)	< 0,002	ND
Amostra 3 (óleo usado)	$0,032 \pm 0,007$	< 28
Amostra 4 (óleo novo)	< 0,002	ND
Amostra 5 (óleo novo)	< 0,002	ND
Amostra 6 (óleo novo)	< 0,002	ND
Amostra 7 (óleo usado)	$0,003 \pm 0,0007$	ND

**Tabela 6.** Determinação de Pb ( $\mu$ g g<sup>-1</sup>) por HR-CS GF AAS, após RP-DLLME e por HR-CS FAAS, após digestão por via úmida (resultados expressos como média ± desvio padrão).

ND: não determinado.

Pouzar *et al.* (2001) utilizaram a MAD para a decomposição de amostras de óleo lubrificante visando a determinação de metais comuns no desgaste de motor em amostras por espectrometria fluorescência de raios-X. A concentração de Pb foi de 16  $\mu$ g g<sup>-1</sup>. Silveira *et al.* (2010) propuseram um procedimento para determinação de Pb em óleo lubrificante usado através da decomposição em forno mufla. As concentrações de Pb variaram entre 5 e 80  $\mu$ g g<sup>-1</sup>.

#### 5.4 Condições otimizadas do método proposto

Após a otimização da RP-DLLME, as condições otimizadas foram: 5 g de amostra; 300  $\mu$ L de isopropanol (como solvente dispersor); 700  $\mu$ L de HNO<sub>3</sub> 2 mol L<sup>-1</sup> (como solvente extrator); aquecimento em banho maria a 90 °C por 10 min; agitação manual durante 1 min e centrifugação a 4000 rpm por 10 min. Na determinação de Pb por HR-CS GF AAS, 800 °C de pirólise e 1700 °C de atomização, sem a presença de modificador, foram as condições otimizadas.

#### 5.4 Tratamento de resíduos

Os resíduos gerados durante a realização deste trabalho foram armazenados em frascos devidamente rotulados de acordo com as normas definidas pela Comissão de Resíduos da FURG, sendo posteriormente guardados em local adequado para, em seguida, serem recolhidos pela Instituição e enviados a uma empresa contratada com o objetivo de realizar o seu tratamento.

#### 6. Conclusão

A RP-DLLME combinada com a HR-CS GF AAS mostrou-se como uma alternativa rápida, simples, de fácil operação e com baixo consumo de reagentes e energia quando comparado a outros métodos de preparo de amostras para a determinação de Pb em óleos lubrificantes novos e usados. O método mostrou-se linear na faixa de 0,01 a 150  $\mu$ g L<sup>-1</sup>. O limite de detecção do método foi de 0,002  $\mu$ g g<sup>-1</sup>. A concentração de Pb nas amostras analisadas variaram de 0,003 a 0,032  $\mu$ g g<sup>-1</sup>, com RSDs inferiores a 23%. Como próximos passos, será aplicado um outro método comparativo para avaliar a exatidão.

## 7. Referências bibliográficas

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP). Disponível em: http://www.anp.gov.br. Acesso em dezembro de 2021.

AGUIRRE, M. A.; CANALS, A.; GARCÍA, I. L.; CÓRDOBA, M. H. Determination of cadmium in used engine oil, gasoline and diesel by electrothermal atomic absorption spectrometry using magnetic ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction. Talanta, Vol. 220, p. 121395, 2020.

AL- GHOUTI, M. A.; AL-ATOUM, L. Virgin and recycled engine oil differentiation: A spectroscopic study. Journal of Environmental Management, Vol. 90, No. 1, p.187-195, 2009.

AL-DALAHMEH, Y.; AL-SWAIDAN, H.M.; AL-GHAMDI, A.H. Combination of Ultrasonication and Induced Emulsion Breaking for Efficient Extraction of Wear Metals from Lubricating Oils with Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry Determination. Journal of Analytical Chemistry, Vol. 74, p. 71–80, 2019.

AL-SAIDI, H. M; EMARA, A. A. A. The recent developments in dispersive liquidliquid microextraction for preconcentration and determination of inorganic analytes. Journal of Saudi Chemical Society, Vol. 18, No. 6, p. 745-761, 2014.

ALVES, L. F. N. Determinação de metais em óleos lubrificantes utilizando a técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), São Paulo, 2016.

AMORIM, F. A. C.; LOBO, I. P.; SANTOS, V. L. C. S.; FERREIRA, S. L. C. Espectrometria de absorção atômica: o caminho para determinações multielementares. Química Nova, Vol. 31, No. 7, p. 1784-1790, 2008.

AMORIM, V. R. F.; NETO, J. A. G. Different Lubricating Oil Treatments for the Determination of Cu, Cr, Fe, Ni, Sb, Pb, and Zn by HR-CS FAAS. Analytical Letters, Vol. 41, No. 9, p. 1555-1570, 2008.

AMORIM, V. R. F.; NETO, J. A. G. Evaluation of Lubricating Oil Preparation Procedures for the Determination of Al, Ba, Mo, Si and V by High-Resolution Continuum Source FAAS. Analytical Sciences. Tokyo: Japan Soc Analytical Chemistry, Vol. 25, No. 1, p. 95-100, 2009.

ANDRUCH, V.; BALOGH, IS; KOCÚROVÁ, L.; ŠANDREJOVÁ, J. The present state of coupling of dispersive liquid-liquid microextraction with atomic absorption spectrometry. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, Vol. 28, p. 19-32, 2013.

AUCÉLIO, R. Q.; DE SOUZA, R. M.; DE CAMPOS, R. C.; MIEKELEY, N.; DA SILVEIRA, C. L. P. The determination of trace metals in lubricating oils by atomic Spectrometry. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, Vol. 62, No. 9, p. 952-961, 2007.

AZEVEDO, J. B.; DE CARVALHO, L. H.; FONSECA, V. M. Propriedades reológicas de óleos lubrificantes minerais e sintéticos com degradação em motor automotivo. In: Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 3., 2005, Campina Grande. **Anais eletrônicos**. Disponível em:

http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/3/trabalhos/IBP0223\_05.pdf

BORGES, D. L. G.; CURTIUS, A. J.; WELZ, B.; HEITMANN, U. Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. Revista Analytica. v. 18, p. 58-67, 2005

BRESSANI, F. A. Desenvolvimento de procedimentos de digestão para óleos lubrificantes. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.

BRESSANI, F. A.; SILVA, H. O.; NÓBREGA, J. A. Digestão de óleo lubrificante encapsulado em forno de micro-ondas com radiação focalizada por adição de amostra ao reagente pré-aquecido. Química Nova, Vol. 29, No. 6, p. 1210-1214, 2006.

CALDAS, L.F.S.; BRUM, D. M.; DE PAULA, C. E.; CASSELA, 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, Vol. 110, No. 15, p. 21-27, 2013.

CANCHUMANI, G. A. L. Óleos Lubrificantes Usados: Um Estudo de Caso de Avaliação de Ciclo de Vida do Sistema de Rerrefino no Brasil. Tese (Doutorado em Planejamento Energético) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

CHAVES, E. S.; SAINT' PIERRE, T. D.; DOS SANTOS, E. J.; TORMEN, L.; BASCUÑAN, V. L. Z. F.; CURTIUS, A. J. Determination of Na and K in biodiesel by flame atomic emission spectrometry and microemulsion sample preparation. Journal of the Brazilian Chemical Society, Vol. 19, No. 5, p. 856-861, 2008.

CHEN, L. D.; ZHENG, Y. J. Determination of Major Metals Contents in Engine Lubricating Oil Based on Atomic Absorption Spectroscopy. Advanced Materials Research, Vol. 496, p. 472-475, 2012.

COSTA, E. C. T. A. Desenvolvimento de metodologia de extração e pré-concentração utilizando sistema microemulsionado para determinação de Cd, Co, Cu, Ni, Pb e Tl em águas naturais e produzidas por HR-CS AAS. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 2013.

DA SILVA, K. R. N. Avaliação da Microextração Líquido-Líquido Dispersiva Reversa como Estratégia para o Preparo de Amostra de Biodiesel para Determinação de Ca, Mg, Na e K por Espectrometria Atômica. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Grande Dourados, 2017.

DE CERQUEIRA, C. P. Estudo do reaproveitamento energético de óleos lubrificantes usados. Dissertação (Mestrado em regulação da indústria de energia) – Universidade Salvador. Salvador, 2004.

DE JESUS, A. Desenvolvimento de método analítico para a determinação de metais em biodiesel e óleo vegetal por espectrometria de absorção atômica com chama. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande Do Sul. Porto Alegre, 2008.

DE LIMA, A. E. A. Avaliação e otimização do processo de recuperação de óleos lubrificantes automotivos usados. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2016.

DE MATOS, P. R. R. Utilização de óleos vegetais como bases lubrificantes. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília, 2011.

DE OLIVEIRA, E. Sample Preparation for Atomic Spectroscopy: Evolution and Future Trends. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 14, p. 174-182, 2003.

DOS REIS, P. K. Microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa assistida por vórtex para determinação de Fe, Mg E Zn em óleos vegetais por espectrometria de absorção atômica. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Tecnológica Federal Do Paraná. Curitiba, 2018.

DOS SANTOS, A. A. J. Determinação de parâmetros de óleos lubrificantes de motores de ciclo Otto e ciclo Diesel através da Espectroscopia no Infravermelho, métodos multivariados e cartas de controle. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília, 2011.

FERREIRA, H. B. P. Determinação de íons zinco em óleos lubrificantes por voltametria de redissolução anódica, Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

FERREIRA, H. B. P.; BARBEIRA, P. J. S. Voltammetric Determination of Zinc in Lubricating Oils. Energy & Fuels, Vol. 23, p. 3048-3053, 2009.

FERREIRA, V. DE J.; ALMEIDA, J.S.; LEMOS, V.A.; DE OLIVEIRA, O.M.C.; GARCIA, K.S.; TEIXEIRA, L.S.G. Determination of Cu, Ni, Mn, and Pb in diesel oil samples using reversed phase vortex-assisted liquid-liquid microextraction associated with energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry. Talanta, Vol. 222, p.121514, 2021.

GARCÍA, I. L.; MARTÍNEZ, Y. V.; CÓRDOBA, M. H. Determination of cadmium and lead in edible oils by electrothermal atomic absorption spectrometry after reverse dispersive liquid–liquid microextraction. Talanta, Vol. 124, p. 106-110, 2014.

GONÇALVES, I. M.; MURILLO, M.; GONZÁLEZ, A. M. Determination of metals in used lubricating oils by AAS using emulsified samples. Talanta, Vol. 47, p. 1033-1042, 1998.

HANNA, T. B. Desenvolvimento e validação de método para análise de drogas de abuso em urina empregando a microextração dispersiva líquido-líquido (DLLME) e cromatografia em fase gasosa. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo, 2015.

HASHEMI, P.; RAEISI, F.; GHIASVAND, A. R.; RAHIMI, A. Reversed-phase dispersive liquid–liquid microextraction with central composite design optimization for preconcentration and HPLC determination of oleuropein. Talanta, Vol. 80, p. 1926–1931, 2010.

KALSCHNE, D. L., CANAN, C., BEATO, M. O., LEITE, O. D., FLORES, E. L. M. A new and feasible analytical method using reversed-phase dispersive liquid-liquid microextraction (RP-DLLME) for further determination of Nickel in hydrogenated vegetable fat. Talanta, Vol. 208, p.120409, 2019.

KALSCHNE, D.L.; CANAN, C.; BARIN, J.S.; PICOLOTO, R.S.; LEITE, O.D.; FLORES, E. L. M. Reversed-Phase Dispersive Liquid-Liquid Microextraction (RP-DLLME) as a Green Sample Preparation Method for Multielement Determination in Fish Oil by ICP-OES. Food Analytical Methods, Vol. 13, p. 230-237, 2020.

KUOKKANEN, T.; PERÄMÄKI, P.; VÄLIMÄKI, I.; RÖNKKÖMÄKI, H. Determination of Heavy Metals in Waste Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma–Optical Emission Spectrometry. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, Vol. 81, No. 2, p. 89-100, 2001.

LEITE, C. C. Determinação de metais em amostras de óleo lubrificante, gasolina e etanol combustível por espectrometria de absorção atômica. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre, 2015.

LEITE, C. C.; ZMOZINSK, A. V.; VALE M. G. R.; SILVA, M. M. Determination of Fe, Cr, and Cu in used lubricanting oils by ET AAS using a microemulsion process for sample preparation. Analytical Methods, Vol. 7, p. 3363-337, 2015.

LEITE, D. L. G. Estudo e análise do processo de rerrefino de óleo lubrificante usado. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal De Campina Grande, Campina Grande, 2020.

LEPRI, F. G.; CHAVES, E. S.; VIEIRA, M. A.; RIBEIRO, A. J.; CURTIUS, A. J.; de OLIVEIRA, L. C. C.; de Campos, R. C. Determination of trace elements in vegetable oils and biodiesel by atomic spectrometric techniques – A review. Applied Spectroscopy Reviews, Vol. 46, n. 3, p. 175-206, 2011.

LÓPEZ-GARCÍA, I.; VICENTE-MARTÍNEZ, Y.; HERNÁNDEZ-CÓRDOBA, M. Determination of cadmium and lead in edible oils by electrothermal atomic absorption spectrometry after reverse dispersive liquid–liquid microextraction. Talanta, Vol. 124, p. 106-110, 2014.

LOURENÇO, E. C. desenvolvimento de método empregando microextração líquidolíquido dispersiva em fase reversa para determinação de Na, K, Ca e mg em biodiesel. Dissertação (Mestrado em tecnologias ambientais) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2016.

LOURENÇO, E. C.; EYNG, E.; BITTENCOURT, P. R.S.; DUARTE, F. A.; PICOLOTO, R.S.; FLORES, E. L. M. A simple, rapid and low cost reversed-phase dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of Na, K, Ca and Mg in biodiesel. Talanta, Vol. 199, No. 1, p. 1-7, 2019.

MANDLATE, J. S., SOARES, B. M., SEEGER, T. S., DALLA VECCHIA, P., MELLO, P.A., FLORES, E. M. M., DUARTE, F. A. Determination of cadmium and lead at sub-ppt level in soft drinks: an efficient combination between dispersive liquid-liquid microextraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry, Food Chemistry, Vol. 221, p. 907-912, 2016.

MARTINS, J. W. 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 (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Federal de Juiz de Fora. Juiz de Fora, 2019.

MARTINS, M. L.; PRIMEL, E. G.; BARBOSA, S. C.; PRESTES, O. D.; ADAIME, M. B.; ZANELLA, R. Dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME): fundamentals and applications. Scientia Chromatographica, Vol. 4, p. 35-51, 2012.

MELO, M.L.S.; DE SOUZA, J.R. Estudo do efeito de matriz na determinação de metais em óleos básicos rerrefinados por fluorescência de raios x por energia dispersiva. Química Nova, Vol. 38, No. 5, 2015.

MOREIRA, B. J.; YOKOYA, J. M. C.; DE GAITANI, C. M. Microextração líquidolíquido dispersiva (DLLME): Fundamentos, inovações e aplicações biológicas. Scientia Chromatographica, Vol. 6, No. 3, p. 186-204, 2014.

MUNOZ, R. A. A.; OLIVEIRA, P. V.; ANGNES, L. Combination of ultrasonic extraction and stripping analysis: An effective and reliable way for the determination of Cu and Pb in lubricating oils. Talanta, Vol. 68, No. 3, p. 850-856, 2006.

ÖZZEYBEK, G.; ŞAHIN, İ.; ERARPAT, S.; BAKIRDERE, S. Reverse phase dispersive liquid–liquid microextraction coupled to slotted quartz tube flame atomic absorption spectrometry as a new analytical strategy for trace determination of cadmium in fish and olive oil samples. Journal of Food Composition and Analysis, Vol. 90, p. 103486, 2020.

POUZAR, M.; ČERNOHORSKÝ, T.; KREJČOVÁ, A. Determination of metals in lubricating oils by X-ray fluorescence spectrometry. Talanta, Vol. 54, No. 5, p. 829-835, 2001.

PRIMEL, E. G.; CALDAS, S. S.; MARUBE, L. C.; ESCARRONE, A. L. V. An overview of advances in dispersive liquid–liquid microextraction for the extraction of pesticides and emerging contaminants from environmental samples. Trends in Environmental Analytical Chemistry, Vol. 14, p. 1-18, 2017.

QUEIROZ, S. C. N.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. Methods of extraction and/or concentration of compounds found in biological fluids for subsequent chromatographic determination. Química Nova, vol. 24, No. 1, p. 68-76, 2001.

REZAEE, M.; ASSADI, Y.; HOSSEIN, M. M.; AGHAE, E.; AGHAEE E., AHMADIA, F., BERIJANI S. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction. Journal Chromatografic, Vol. 1, No. 1217, p. 2342-2357, 2006.

REZAEE, M.; YAMINI, Y.; FARAJI, M. Evolution of dispersive liquid–liquid microextraction method. Journal of Chromatography A, Vol. 1217, p. 2342-2357, 2010.

RYKOWSKA, I.; ZIEMBLIŃSKA, J.; NOWAK, I. Modern approaches in dispersive liquidliquid microextraction (DLLME) based on ionic liquids: A review. Journal of molecular liquids, Vol. 259, p. 319-339, 2018.

SHISHOV, A.; TRUFANOV, I.; NECHAEVA, D.; BULATOV, A. A reversed-phase air-assisted dispersive liquid-liquid microextraction coupled with colorimetric paperbased analytical device for the determination of glycerol, calcium and magnesium in biodiesel samples. Microchemical Journal, Vol. 150, p. 104134, 2019.

SILVEIRA, E. L. C.; COELHO, R. C.; MOITA NETO, J. M.; DE MOURA C. V. R.; e DE MOURA, E. M. "Determinação de metais em óleos lubrificantes, provenientes de motores de ônibus urbano, utilizando a FAAS," Química Nova, Vol. 33, No. 9, 2010.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. Fundamentos de Química Analítica. Ed. Cengage, 1124 p. ISBN-10: 8522104360, 2006.

SOUZA, R. M.; DA SILVEIRA, C. L. P.; AUCÉLIO, R. Q. Determination of Refractory Elements in Used Lubricating Oil by ICPOES Employing Emulsified Sample Introduction and Calibration with Inorganic Standards. Analytical sciences, Vol. 20, p. 351- 355, 2004.

SPIETELUN, A.; MARCINKOWSKI, Ł.; GUARDIA, M. D. L.; NAMIEŚNIK, J. Green aspects, developments and perspectives of liquid phase microextraction techniques. Talanta, Vol. 119, p. 34-45, 2014.

STEPINA, V.; VESELY, V. Lubricants and Special Fluids. Amsterdam: ed. Elsevier, 697 p. ISBN 0-444-98674-X, 1992.

TAKASHIMA, G. M. S. Microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa para a determinação de cobre, cromo e níquel em biodiesel por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2017).

TEKIE, H. A.; MCCRINDLE, R. I.; MARAIS, P. J. J. G.; AMBUSHIE, A. A. Evaluation of six sample preparation methods for determination of trace metals in lubricating oils using inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. South African Journal of Chemistry, Vol. 68, p. 76-84, 2015.

VÄHÄOJA, P.; VÄLIMÄKI, I.; HEINO, H.; PERÄMÄKI, P.; KUOKKANEN, T. Determination of wear metals in lubrication oils: a comparison study of ICP-OES and FAAS. Analytical Sciences, Vol. 21, No. 11, p.1365, 2005.

VIEIRA, M. A.; DE OLIVEIRA, L. C. C.; GONÇALVES, R. A.; DE SOUZA, V.; DE CAMPOS, R. C. Determination of As in Vegetable Oil and Biodiesel by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. Energy Fuels, Vol. 23, p. 5942–5946, 2009.

WALKNER, C.; GRATZER, R.; MEISEL, T.; BOKHARI, S. N.H. Multi-element analysis of crude oils using ICP-QQQ-MS. Organic Geochemistry, Vol. 103, p. 22-30, 2017.

WELZ, B.; BECKER-ROSS, H.; HEITAMANN, U. VALE, M. G. R. High-Resolution Continuum-source Atomic Absorption Spectrometry – What Can We Expect? *J. Braz. Chemical Society.* Vol. 14, No. 2, p. 220-229, 2003.

YAN, HONGYUAN.; WANG, HUI. Recent development and applications of dispersive liquid–liquid microextraction. Journal of Chromatography A, Vol. 1295, p. 1-15, 2013.

YAROSHCHYK, P.; MORRISON, R. J. S.; 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 Part B: Atomic Spectroscopy, Vol. 60, No. 8, p. 986-992, 2005.

YANG, Z.; HOU, X.; JONES, B. T. Determination of wear metals in engine oil by mild acid digestion and energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry using solid phase extraction disks. Talanta, Vol. 59, No. 4, p. 673-680, 2003

ZMOZINSKI, A. V.; DE JESUS, A.; VALE, M.G.R.; SILVA, M.M. Determination of calcium, magnesium and zinc in lubricating oils by flame atomic absorption spectrometry using a three-component solution. Talanta, Vol. 83, No. 2, p. 637-643, 2010.

ZMOZINSKI, A.V. Desenvolvimento de método para determinação de cálcio, magnésio e zinco em amostras de óleo lubrificante por espectrometria de absorção atômica com chama. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

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