

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**DESENVOLVIMENTO DE PROCEDIMENTOS DE**  
**DIGESTÃO PARA ÓLEOS LUBRIFICANTES**

***Flavia Aline Bressani***

*Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: QUÍMICA ANALÍTICA.*

***Orientador: Prof. Dr. Joaquim A. Nóbrega***

**São Carlos - SP**  
**2005**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

B843dp

Bressani, Flavia Aline.

Desenvolvimento de procedimentos de digestão para  
óleos lubrificantes / Flavia Aline Bressani. -- São Carlos :  
UFSCar, 2005.

76 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São  
Carlos, 2005.

1. Preparação de amostra (química analítica). 2.  
Digestão. 3. Óleos lubrificantes. 4. Carbono residual. I.  
Título.

CDD: 543.02 (20<sup>a</sup>)

**À minha família:  
João Carlos Bressani (in memorian),  
Marilene A. Careggi Bressani e  
Flaviane Estela Bressani  
pelo apoio, paciência e compreensão  
em todos os momentos da minha vida.**

**Ao Prof. Dr. Joaquim A. Nóbrega  
pelo exemplo de amizade, paciência,  
competência e profissionalismo.**

**Muito Obrigada!**

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus.

Ao Prof. Dr. Boaventura Freire dos Reis e ao doutorando Mário Feres (USP/CENA) pelo sistema mecanizado para a adição de amostras.

À Prof<sup>a</sup>. Dra. Ivani Aparecida Carlos e ao Prof. Dr. Orlando Fatibello Filho pela amizade e pelas sugestões apresentadas no seminário do Programa de Pós-Graduação em Química.

Aos professores membros da Comissão Examinadora Prof<sup>a</sup> Dra. Ana Rita A. Nogueira e Prof. Dr. Ricardo J. Cassella.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química pela oportunidade, às secretárias da Pós-Graduação e aos funcionários do Departamento de Química.

Às amigas Lilian Cristina Trevizan e Cátia Fredericci por estarem presentes em todos os momentos, pelo apoio, pelos conselhos, pelas “broncas”, pelos “empurrões” e pelas palavras de consolo e ânimo.

Ao GAIA pelos momentos de alegria e aprendizado: Ariel, Adriana, Andréa, Carla Bossu, Carla C. Kamogawa, Caio, Cláudia, Dani, Daniel, Edilene, Edílson, Edivan, Eveline, Fabiana Martin, Fabiana Rosini, George, Gilberto, Kelly, Marquinhos, Mário, Mirian, Rodolfo, Sherlan, Simone e Wladiana.

Como o tempo e a pequena convivência não conseguem diminuir a admiração e o respeito e os bons momentos sempre são lembrados, aos amigos do sempre GAIA: Clésia, Fernando, Hamilton, João, Marcos, Mariele, Poliana.

Ao Oldair Donizete Leite pela amizade, paciência e pelos “socorros” prestados ao longo do trabalho.

À Letícia Malta Costa pela amizade e por toda a contribuição científica desde o início do trabalho.

Ao Prof. Dr. Eduardo Neves e prof. Dra. Clélia Mara de Paula Marques pela presença amiga e certa.

Aos amigos do CCDM, Telma Blanco e Marco Sylvestre pelo apoio técnico no início do trabalho e a todos pela boa convivência: Adriana, Alexandrina, Aziel, Celso, Débora, Ethel, Fabrício, Fernando, Graziela, Rosi e Vanessa.

Ao pessoal do “delicioso capuccino”: Jocemar, Selma, Raquel, Regiane, Jossinha e Elvis.

Aos companheiros de longa data: Luiz A. Berssani, Gusto Paschoal, Maria Amélia Rondini, Sirley e Ciro Degasperi, Élcio e Ilza Borgi, Luciana e Sergio, Sueli e Moacir, Marilena e Joel Oliveira, Ângela e Antônio Acorsi, Kirian P. Lopes, Eurico Y. Tanabe, Alexandre Gatti e Leonardo Ribeiro.

À todos os amigos de Itirapina.

À FAPESP, CNPQ e CAPES pelo financiamento e à todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

**Muito Obrigada!**

## **LISTA DE TABELAS**

<b>TABELA 4.1.</b> Testes preliminares para digestão de óleo.....	25
<b>TABELA 4.2.</b> Programa de aquecimento para digestão de óleos lubrificantes em forno de microondas com radiação focalizada pelo procedimento de adição da amostra ao reagente aquecido. Mistura ácida inicial: 4,0 mL HNO <sub>3</sub> + 3,0 mL H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> concentrados.....	35
<b>TABELA 4.3.</b> Níveis dos fatores estabelecidos para planejamento fatorial para a digestão com alíquotas adicionadas com o sistema mecanizado.....	37
<b>TABELA 4.4.</b> Matriz de dados do planejamento fatorial para digestão com alíquotas adicionadas com o sistema mecanizado.....	38
<b>TABELA 4.5.</b> Níveis dos fatores estabelecidos para planejamento experimental considerando a digestão do óleo com as alíquotas encapsuladas adicionadas sobre o ácido aquecido em forno de microondas com radiação focalizada.....	39
<b>TABELA 4.6.</b> Matriz de dados do planejamento fatorial para digestão em forno de microondas com radiação focalizada.....	39
<b>TABELA 4.7.</b> Parâmetros instrumentais do ICP OES para determinação elementar sendo: I - linha atômica, II - linha iônica.....	41
<b>TABELA 4.8.</b> Soluções de referência para a calibração do espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente.....	42
<b>TABELA 5.1.</b> Estudo da repetibilidade da transferência da massa de óleo lubrificante pelo sistema mecanizado (n = 5).....	47
<b>TABELA 5.2.</b> Variáveis de resposta: acidez do digerido e teor de carbono residual (RCC) para os experimentos selecionados no planejamento fatorial 2 <sup>2</sup> com as alíquotas de óleo adicionadas sobre o ácido aquecido com o auxílio do sistema mecanizado.....	50
<b>TABELA 5.3.</b> Potência incidente nas cavidades do forno de microondas com radiação focalizada quando o aquecimento foi realizado individualmente em cada cavidade.....	56
<b>TABELA 5.4.</b> Acidez do digerido e teor de carbono residual (RCC) para os experimentos selecionados no planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> com as alíquotas de óleo adicionadas sobre o ácido aquecido com o auxílio do forno de microondas com radiação focalizada.....	58

<b>TABELA 5.5.</b> Teores de Ca e Mg nas cápsulas gelatinosas.....	64
<b>TABELA 5.6.</b> Limites de detecção (LOD) para os elementos determinados por ICP OES com visão axial.....	65
<b>TABELA 5.7.</b> Elementos encontrados no óleo lubrificante de mesma marca quando novo (A) e quando usado no mesmo carro à gasolina que percorreu 800 (A1) e 2875 km (A2), (média ± desvio padrão, n = 3).....	65
<b>TABELA 5.8.</b> Resultados dos elementos encontrados em diferentes óleos usados de diferentes postos de gasolina da região (média ± desvio padrão, n = 3).....	66
<b>TABELA 5.9.</b> Resultados dos elementos encontrados no material de referência certificado NIST SRM 1848 (média ± desvio padrão, n = 3).....	67

## **LISTA DE FIGURAS**

<b>FIGURA 4.1.</b> Esquema do sistema mecanizado para adição gradual e controlada de óleo sobre o ácido aquecido.....	27
<b>FIGURA 4.2.</b> Motor de passo, amostrador, seringas, válvulas solenóides e tubo de vidro que devem ser inicialmente preenchido com o óleo e conectado ao amostrador do sistema mecanizado.....	28
<b>FIGURA 4.3.</b> Forno de microondas com radiação focalizada.....	32
<b>FIGURA 4.4.</b> Seringa do forno de microondas com radiação focalizada responsável pela adição de reagentes e amostras ao longo de programas de aquecimento.....	33
<b>FIGURA 4.5.</b> Frascos lavadores para coleta e neutralização dos vapores ácidos a partir de aspiração efetuada pela bomba de vácuo.....	33
<b>FIGURA 4.6.</b> Cápsulas gelatinosas com e sem óleo lubrificante, fechadas e abertas.....	36
<b>FIGURA 4.7.</b> Introdução da alíquota de óleo encapsulada na parte superior do condensador conectado ao frasco de digestão contendo a mistura ácida aquecida.	36
<b>FIGURA 4.8.</b> ICP-OES com configuração axial (Vista AX, Varian).....	40
<b>FIGURA 5.1.</b> Gráfico de Pareto – Influência dos fatores selecionados sobre o teor de carbono residual (RCC) dos digeridos obtidos com as alíquotas de óleo adicionadas com o sistema mecanizado.....	52
<b>FIGURA 5.2.</b> Gráfico de Pareto – Influência dos fatores selecionados sobre a acidez dos digeridos obtidos com as alíquotas de óleo adicionadas com o sistema mecanizado.....	52
<b>FIGURA 5.3.</b> Diagrama de superfície de resposta – Influência dos fatores selecionados sobre o teor de carbono residual (RCC) dos digeridos obtidos com as alíquotas de óleo adicionadas com o sistema mecanizado.....	53
<b>FIGURA 5.4.</b> Diagrama de superfície de resposta – Influência dos fatores selecionados sobre a acidez dos digeridos obtidos com as alíquotas de óleo adicionadas com o sistema mecanizado.....	53
<b>FIGURA 5.5.</b> Gráfico de efeitos principais – Influência dos fatores selecionados sobre o teor de carbono residual (RCC) dos digeridos obtidos com as alíquotas de óleo adicionadas com o sistema mecanizado.....	54

<b>FIGURA 5.6.</b> Gráfico de efeitos principais – Influência dos fatores selecionados sobre a acidez dos digeridos obtidos com as alíquotas de óleo adicionadas com o sistema mecanizado.....	54
<b>FIGURA 5.7.</b> Gráfico de Pareto – Influência dos fatores selecionados sobre o teor de carbono residual (RCC) dos digeridos obtidos com as alíquotas de óleo encapsuladas adicionadas sobre o ácido aquecido com o forno de microondas com radiação focalizada.....	59
<b>FIGURA 5.8.</b> Gráfico de Pareto – Influência dos fatores selecionados sobre a acidez dos digeridos obtidos com as alíquotas de óleo encapsuladas adicionadas sobre o ácido aquecido com o forno de microondas com radiação focalizada.....	59
<b>FIGURA 5.9.</b> Diagrama de superfície de resposta – Influência dos fatores selecionados sobre o teor de carbono residual (RCC) dos digeridos obtidos com as alíquotas de óleo encapsuladas adicionadas sobre o ácido aquecido com o forno de microondas com radiação focalizada.....	60
<b>FIGURA 5.10.</b> Diagrama de superfície de resposta – Influência dos fatores selecionados sobre a acidez dos digeridos obtidos com as alíquotas de óleo encapsuladas adicionadas sobre o ácido aquecido com o forno de microondas com radiação focalizada.....	60
<b>FIGURA 5.11.</b> Gráfico de efeitos principais – Influência dos fatores selecionados sobre o teor de carbono residual (RCC) dos digeridos obtidos com as alíquotas de óleo adicionadas sobre o ácido aquecido com o forno de microondas com radiação focalizada.....	61
<b>FIGURA 5.12.</b> Gráfico de efeitos principais – Influência dos fatores selecionados sobre a acidez dos digeridos obtidos com as alíquotas de óleo adicionadas sobre o ácido aquecido com o forno de microondas com radiação focalizada.....	61
<b>FIGURA 5.13.</b> Digerido obtido com o procedimento de adição de óleo encapsulado sobre a mistura ácida aquecida no forno de microondas com radiação focalizada...	63
<b>FIGURA 5.14.</b> Teores de Ca e Mg nas cápsulas gelatinosas - gráfico de correlação.....	64

## DESENVOLVIMENTO DE PROCEDIMENTOS DE DIGESTÃO PARA ÓLEOS LUBRIFICANTES

### Resumo

Neste trabalho desenvolveu-se um procedimento de digestão baseado na adição gradual de amostra ao reagente aquecido para amostras de óleo lubrificante visando análise elementar por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente com visão axial (ICP OES). Há um grande interesse na análise elementar pois a variação das concentrações de elementos presentes em óleos lubrificantes pode fornecer informações sobre o desgaste de componentes mecânicos, contaminação e aditivos.

Como a alta viscosidade do óleo lubrificante inviabiliza a transferência de alíquotas por bombeamento peristáltico ou utilizando bomba tipo seringa, foram estudadas duas estratégias alternativas para a digestão de óleo lubrificante usando o procedimento de adição da amostra sobre o ácido aquecido: transferência gradual e controlada de alíquotas de óleo lubrificante com o auxílio de um sistema mecanizado sobre o ácido aquecido por aquecimento condutivo e adição do óleo encapsulado ao ácido aquecido por ação de radiação microondas.

Os digeridos obtidos foram avaliados segundo a acidez e o teor de carbono residual e apresentaram resultados adequados. Baixos valores de acidez implicam em menores diluições para a análise elementar por ICP OES e maior poder de detecção. Baixos teores de carbono residual (RCC) indicam que a matriz orgânica foi eficientemente destruída. Melhores resultados foram obtidos com aproximadamente 600 mg de óleo adicionado com o sistema mecanizado sobre 10 mL de  $H_2SO_4$  aquecido em banho de areia e, quando encapsulado, adicionado sobre uma mistura contendo 3 mL de  $H_2SO_4$  e 4 mL de  $HNO_3$ . Em ambos os procedimentos, a digestão foi finalizada com a adição de  $H_2O_2$  concentrado. Resultados para carbono residual foram inferiores a 2,77% m/m e os digeridos introduzidos no ICP OES apresentaram acidez de aproximadamente 1 mol/L para fatores de diluição de 10 vezes. Teores determinados para Ca, Mg, P e Zn foram concordantes com os teores certificados para um nível de confiança de 95%.

## DEVELOPMENT OF DIGESTION PROCEDURES FOR LUBRICANT OILS

### Abstract

In this work it was developed a digestion procedure for lubricant oil based on gradual addition of sample aliquots on hot and concentrated oxidant acids. The element concentrations in the diluted digestates were determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry with axial viewing (ICP OES). The determination of these metals in lubricant oils is relevant because they can indicate wearing and contamination processes, and presence of additives.

The transference of lubricant oil aliquots using either a peristaltic pump or a syringe type pump is not feasible due to the high viscosity of the sample. Thus, two alternative strategies were developed: use of a mechanized system for gradual and controlled addition of oil aliquots to concentrated acids heated by conductive heating and addition of encapsulate oil aliquots to concentrated acids heated by microwave radiation.

The resulting digestates presented low residual acidities and carbon contents indicating an efficient digestion process using both procedures. The low acidity of the digestates allows the employ of low dilution factors that improve detection power for ICP OES measurements. Using conductive heating, a mass of 600 mg of oil was digested using 10 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . On the other hand, the microwave-assisted heated acid procedure was effective for digesting this same amount of sample using 3 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  plus 4 mL  $\text{HNO}_3$ . Concentrated hydrogen peroxide was added in the last step in both procedures. In all cases the digestates presented residual carbon contents lower than 2.77% m/m and the residual acidities were around 1 mol/L for 10-fold diluted digestates. Determined and certified values for Ca, Mg, P, and Zn were in agreement at a 95% confidence level.

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>02</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>05</b>
2.1. Sobre a importância da análise elementar de óleos lubrificantes.....	05
2.2. Preparo de amostras orgânicas para determinação elementar por ICP OES....	07
2.2.1. Procedimentos de preparo de amostra baseados na diluição em solventes orgânicos e no preparo de emulsões.....	08
2.2.2. Digestão de óleo promovida por radiação de microondas.....	14
2.2.3. Procedimento de preparo de amostras orgânicas baseado na adição da amostra ao ácido aquecido.....	17
2.3. Considerações finais.....	20
<b>3. OBJETIVO.....</b>	<b>22</b>
<b>4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>24</b>
4.1. Considerações gerais.....	24
4.2. Testes preliminares.....	25
4.3. Sistema mecanizado para adição gradual e controlada de óleo sobre o ácido aquecido.....	26
4.3.1. Estudo de repetibilidade da adição de amostra.....	29
4.3.2. Procedimento de adição gradual e controlada de amostra empregando o sistema mecanizado.....	29
4.4. Digestão em forno de microondas com radiação focalizada.....	32
4.4.1 Calibração de potência.....	34
4.4.2. Procedimento de digestão.....	34
4.5. Planejamento experimental.....	37
4.5.1. Sistema mecanizado.....	37
4.5.2. Digestão em forno de microondas com radiação focalizada.....	38
4.6. Determinação elementar.....	39

<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	44
5.1. Avaliação da eficiência de digestão.....	44
5.2. Experimentos preliminares.....	45
5.3. Sistema mecanizado para transferência de alíquotas de amostras.....	46
5.3.1. Estabelecimento da massa de óleo lubrificante.....	46
5.3.2. Considerações sobre o procedimento experimental: composição da solução digestora e agitação do frasco reacional.....	48
5.3.3. Estudo dos fatores selecionados – Planejamento fatorial.....	50
5.4. Adição de amostra ao ácido aquecido em forno de microondas com radiação focalizada.....	56
5.4.1. Avaliação da potência incidente.....	56
5.4.2. Estudo dos fatores selecionados para a digestão de óleo encapsulado em forno de microondas com radiação focalizada – Planejamento fatorial.....	57
5.4.3. Óleo lubrificante encapsulado.....	63
5.5. Análise elementar dos digeridos.....	63
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	69
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	72

**ANEXO:** Programa Passo.BASS (Quick Basic)

# *INTRODUÇÃO*

## 1. INTRODUÇÃO

Na indústria petroquímica existe a necessidade de determinação de metais presentes em baixas concentrações em uma ampla variedade de amostras orgânicas.<sup>1</sup> Dentre os vários produtos derivados do petróleo comercializados, o estudo apresentado nesta dissertação concentrou-se no óleo lubrificante. Informações sobre a procedência do produto e desgaste de componentes específicos do motor podem ser obtidas pela análise elementar de óleos lubrificantes em função do tipo e concentração de cada elemento determinado. Alguns elementos como Fe, Ni, Sn e Cr podem ser provenientes dos componentes com os quais o óleo está em contato. Silício pode ocorrer como contaminante pela penetração de material particulado no filtro de ar. Elementos como Ca, Mg, P e Zn podem ser encontrados como aditivos incorporados no processo de fabricação que têm a função de aumentar a eficiência do óleo.<sup>2,3</sup> Os aditivos podem apresentar ações anti-desgaste, detergente ou dispersante, anti-oxidante e anti-espumante.

O óleo lubrificante pode ser considerado como uma amostra orgânica de difícil digestão por apresentar longas cadeias carbônicas com cerca de 70% de átomos de carbono e viscosidade elevada.<sup>4</sup> Geralmente a decomposição por via úmida requer o uso de reagentes oxidantes como ácido sulfúrico, ácido nítrico e peróxido de hidrogênio e o aquecimento pode ser condutivo ou por radiação microondas.

A utilização da radiação microondas inicialmente proposta em 1975 ainda hoje é intensamente estudada e eficiente para decomposição de amostras com matrizes predominantemente orgânicas.<sup>5,6</sup> Sabe-se que com a utilização da radiação microondas como fonte de aquecimento o tempo de digestão de amostras foi consideravelmente reduzido, porém atualmente ainda se buscam menores tempos de digestão, segurança, baixo consumo de reagentes, mínima contaminação proveniente do ambiente e de reagentes, procedimentos com mínimos resíduos gerados e mínima manipulação de amostras.<sup>7</sup>

Um procedimento recentemente proposto de digestão de amostras é baseado na adição gradual e controlada da amostra ao reagente aquecido e apresentou uma série de vantagens com relação aos procedimentos tradicionais. A digestão de maiores massas de amostras pode ser realizada usando menores

volumes de ácidos concentrados. Há um rápido aquecimento do meio reacional e a provável ação de radicais reativos acelera o processo. Foi inicialmente aplicado para amostras de óleo diesel e leite, obtendo-se digeridos com baixa acidez e reduzido teor de carbono orgânico residual.<sup>8-10</sup> O procedimento de adição gradual e controlada de amostras não pode ser aplicado para amostras de óleo lubrificante pois a viscosidade do óleo impossibilitou a sua transferência com o sistema de bombeamento do forno de microondas com radiação focalizada. Além disso, se a aspiração fosse possível, no momento de troca da amostra, o filme de óleo da digestão anterior aderido às paredes do tubo de teflon do sistema de bombeamento do forno, contaminaria a próxima amostra causando efeito de memória e influenciando a determinação elementar.

Visando-se contornar o problema da transferência do óleo lubrificante ao ácido aquecido devido à elevada viscosidade da amostra, no presente trabalho foram estudadas duas estratégias: um sistema mecanizado para transferência gradual e controlada e posterior digestão com o ácido aquecido em banho de areia (aquecimento condutivo) e o encapsulamento do óleo para viabilizar a transferência de alíquotas de amostra ao frasco de digestão do forno de microondas com radiação focalizada.

*REVISÃO*  
*BIBLIOGRÁFICA*

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Sobre a importância da análise elementar de óleos lubrificantes

Petróleo pode ser definido como todo e qualquer hidrocarboneto líquido obtido em seu estado natural. Seu processo de refino envolve destilação fracionada obtendo-se destilados leves, intermediários e pesados.<sup>4,11</sup>

Destilados leves compreendem as naftas (quaisquer produtos leves tendo propriedades entre as da gasolina e as do querosene) e os óleos refinados, a gasolina de aviação, a gasolina de automóveis, os solventes do petróleo e o querosene para jatos. Destilados intermediários incluem o gasóleo, o óleo de craqueamento e o óleo diesel combustível. Destilados pesados fornecem os óleos lubrificantes, que também são provenientes dos resíduos da destilação do petróleo. Os destilados pesados são também hidrocraqueados gerando combustíveis mais leves e gasolina.

Óleo lubrificante é uma das frações obtidas pela destilação do petróleo bruto e é geralmente utilizado para a redução do atrito e para que seja evitado o desgaste mecânico de engrenagens e peças metálicas ao qual está em contato. O óleo lubrificante acabado é o produto formulado a partir do óleo lubrificante básico, ao qual são adicionados os aditivos de cada processo de produção e finalidade, sendo então envasados e comercializados.

Os óleos básicos minerais são compostos por hidrocarbonetos de três tipos principais: parafínicos normais e ramificados, naftênicos, aromáticos e moléculas mistas com mais de 15 átomos de carbono por molécula. As concentrações desses componentes variam entre óleos básicos produzidos a partir de diferentes crus ou diferentes processos de refino. Os óleos básicos também contêm compostos contendo nitrogênio, enxofre e oxigênio em baixos teores.<sup>12</sup>

Diversos elementos metálicos e semi-metálicos podem ser encontrados nos óleos lubrificantes devido aos aditivos que são incorporados para se aumentar a eficiência do produto. Os principais aditivos apresentam ações anti-desgaste, detergente ou dispersante, anti-ferrugem ou anti-corrosão e anti-espumante. Geralmente pode se encontrar Ca, P, Zn e Mg. No óleo lubrificante usado podem ocorrer metais provenientes do desgaste dos componentes com os

quais está em contato. Ferro, Cu, Pb, Ni e Si podem surgir devido à contaminações do produto (poeiras, vazamentos ou pedaços de resíduos metálicos).<sup>2,3,11-15</sup>

A análise elementar fornece informações sobre a procedência do produto e para o óleo bruto pode fornecer informações para se entender processos geoquímicos e a origem do petróleo.<sup>16</sup> Informações sobre elementos presentes em baixas concentrações (como As, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, S e V) são importantes no craqueamento e refino do petróleo, pois esses elementos podem causar corrosão de equipamentos e envenenamento de catalisadores e, além disso, podem catalisar reações de oxidação de óleos proporcionando uma degradação mais rápida do óleo, afetando o processo de produção. Esses elementos também podem ser liberados durante a combustão de produtos petroquímicos e alguns deles, tais como Cd, Hg, Se e Pb, causam efeitos nocivos à saúde humana e ao ambiente. O monitoramento regular de metais em óleos possibilita diagnosticar desgaste mecânico.<sup>13</sup> Procedimentos de manutenção preventiva podem ser executados e possibilitar uma ampliação da vida útil do motor e seus componentes.

A técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) é intensamente empregada para a determinação de elementos em diferentes tipos de amostras, incluindo óleos lubrificantes e outros produtos derivados do petróleo.<sup>16-20</sup> O plasma é um gás parcialmente ionizado no qual coexistem elétrons livres e íons positivos em movimento. Plasmas para fins analíticos podem atingir temperaturas de até 10000K.

A solução contendo elementos dissolvidos passa por vários processos. Primeiramente é nebulizada formando um aerossol, as gotículas do aerossol são selecionadas na câmara de nebulização e a fração com menor tamanho é conduzida até o plasma. No plasma ocorre a dissociação das espécies e várias espécies são produzidas: átomos, íons, elétrons livres, moléculas excitadas, átomos excitados, íons excitados e as radiações decorrentes.<sup>21</sup>

A técnica é caracterizada por possibilitar a determinação rápida e sensível de um número elevado de elementos, possuir capacidade multielementar e ampla faixa linear de trabalho sendo geralmente empregada para elementos químicos presentes em solução.<sup>21</sup>

A viscosidade e a tensão superficial da solução afetam o processo de nebulização. Alterações na viscosidade e tensão superficial causam mudanças

na aspiração da solução e nebulização, enquanto que a volatilidade e a densidade afetam o transporte do aerossol na câmara de nebulização.<sup>22</sup>

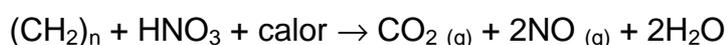
## 2.2. Preparo de amostras orgânicas para determinação elementar por ICP OES

Embora a decomposição de materiais orgânicos ou biológicos por via úmida seja um problema analítico que vem sendo estudado há muito tempo, ainda há possibilidades de melhoramento dos procedimentos empregados. O processo de decomposição envolve a oxidação de compostos orgânicos deixando os elementos a serem determinados na solução ácida em formas inorgânicas simples e apropriadas para análise.

A amostra orgânica deve ser convertida em uma solução representativa previamente à medida instrumental e essa etapa pode ser demorada e complexa. A decomposição por via úmida geralmente é realizada com o aquecimento da amostra na presença de um ácido mineral oxidante concentrado, de misturas de ácidos oxidantes, ou mistura de um ácido oxidante com peróxido de hidrogênio. Os ácidos devem ser suficientemente oxidantes e o aquecimento deve ser feito até temperaturas elevadas durante um intervalo de tempo adequado.<sup>23</sup>

A digestão de óleo requer a utilização de ácidos minerais. Geralmente se utiliza o ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), que é um ácido forte e um agente oxidante poderoso, freqüentemente empregado para a oxidação de compostos orgânicos, porém com um baixo ponto de ebulição (120 °C).

A reação geral entre ácido nítrico e compostos orgânicos pode ser representada pela equação química não balanceada:<sup>23</sup>



Para que a digestão de compostos orgânicos ocorra em frascos abertos, à pressão atmosférica, geralmente necessita-se de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), pois esse ácido apresenta o maior ponto de ebulição dos ácidos comumente utilizados no preparo de amostras, apresenta propriedade desidratante e, também, atua como agente oxidante. É encontrado concentrado comercialmente com título 98% v/v e tem temperatura máxima de ebulição de 340°C. Quando o ácido sulfúrico é aquecido reduz-se a SO<sub>2</sub>, enxofre elementar ou H<sub>2</sub>S.<sup>23-25</sup>

A amostra de óleo lubrificante não é adequada para análise direta por ICP OES sem pré-tratamento pois é uma amostra orgânica com uma grande quantidade de carbono e viscosidade elevada. Amostras com elevado teor de carbono, se introduzidas por nebulização pneumática no ICP OES, causam instabilidade no plasma podendo causar a extinção do mesmo. Essa extinção ocorre pois a quebra das ligações orgânicas consome grande quantidade de energia do plasma.

Serão discutidos neste trabalho métodos de preparo de amostra para a determinação elementar de amostras orgânicas e óleos lubrificantes, sendo que o procedimento mais comum emprega diluição do óleo em solvente orgânico e introdução direta no ICP OES. Há também procedimentos de introdução direta de óleo emulsificado e procedimentos baseados na digestão da amostra com o auxílio de radiação microondas em fornos com cavidade ou com radiação focalizada.

#### 2.2.1. Procedimentos de preparo de amostra baseados na diluição em solventes orgânicos e no preparo de emulsões

Há procedimentos encontrados na literatura para a determinação elementar de óleos por ICP OES e ICP-MS a partir da diluição da amostra com diferentes tipos de solventes orgânicos. A diluição se faz necessária pois a viscosidade do óleo impede a transferência da amostra até o nebulizador e, caso a transferência fosse possível, provavelmente haveria entupimento do nebulizador e o filme de óleo aderido nas paredes dos tubos do equipamento influenciaria as determinações posteriores causando efeito de memória. Serão discutidas as vantagens e desvantagens da diluição das amostras com solvente orgânico.

Sabe-se que a introdução de grande quantidade de carbono altera as características do plasma e pode diminuir a sensibilidade das medidas.<sup>26</sup> Quando se trabalha com óleo diluído em solvente orgânico elimina-se o problema causado pela viscosidade do óleo, mas ainda se introduz no equipamento elevado teor de carbono. Embora a diluição seja um procedimento simples, rápido e que pode ser automatizado, requer algumas alterações nos componentes e nas condições instrumentais para sua utilização.

A volatilidade do solvente introduzido é um fator crítico que deve ser considerado para a determinação elementar por ICP OES. O vapor do solvente

transportado até o plasma varia significativamente dependendo da volatilidade do solvente e da taxa com a qual as gotas do aerossol evaporam na câmara de nebulização. O solvente que efetivamente chega ao plasma está diretamente relacionado com a temperatura da câmara de nebulização pois a temperatura influencia o processo de evaporação e a transferência da amostra de óleo do nebulizador ao plasma.<sup>26</sup>

A introdução de solventes orgânicos no plasma geralmente requer alterações nas condições de operação. Segundo Duyck et al. as três características principais para a escolha do solvente orgânico apropriado para a análise por ICP-MS são: o solvente orgânico deve dissolver a amostra, não pode ser muito volátil (solventes com ponto de ebulição abaixo de 60°C devem ser evitados) e devem causar mínimas interferências.<sup>27</sup> Com base nessas observações tolueno foi utilizado como solvente orgânico. Foram determinados elementos traços em óleo cru depois da dissolução da amostra em tolueno e os resultados foram concordantes quando comparados àqueles obtidos quando o óleo foi submetido à digestão ácida promovida por radiação microondas. Embora tolueno atenda os requisitos pré-estabelecidos para a análise é preciso considerar que se trata de um composto orgânico cancerígeno e altamente tóxico. A exposição prolongada não é recomendada.<sup>28</sup>

É recomendável o uso do gás de nebulização sob baixa vazão para a introdução de solventes voláteis no plasma. Quando a vazão do gás de nebulização é aumentada há uma diminuição no tempo de residência do analito no plasma resultando em um decréscimo no sinal do analito e uma alteração na região ótima de observação para uma posição mais alta do plasma causando uma redução na sensibilidade da medida. Por outro lado, o aumento da vazão do gás de nebulização pode ser necessário em alguns casos, pois o carbono presente em grande quantidade pode se depositar no tubo central do injetor. O acúmulo de resíduos pode também causar bloqueio na interface pré-óptica. O aumento da vazão do gás de nebulização aumenta a velocidade com que o gás é introduzido no plasma e tende a aumentar a tolerância do plasma ao solvente introduzido. A tolerância com relação ao solvente orgânico também pode ser aumentada quando se utilizam câmara de nebulização com resfriamento ou um condensador de vapor para que o excesso de solvente no aerossol seja removido e quando se adiciona oxigênio ao plasma.<sup>12,26, 29-31</sup>

Como o rompimento das ligações de compostos orgânicos consome grande quantidade de energia e esse consumo causa instabilidade no plasma e pode até causar a extinção do mesmo, há a necessidade da introdução de acessórios que possibilitem a introdução de O<sub>2</sub> no plasma de argônio. O oxigênio tem a função de favorecer o processo de combustão do solvente, ou seja a quebra das ligações evitando a extinção do plasma.

O ajuste de potência também é uma condição imprescindível para a obtenção de resultados precisos e exatos quando amostras diluídas em solventes orgânicos são analisadas.<sup>30</sup> Geralmente potências maiores são utilizadas. No entanto, a desvantagem é que maiores potências de operação implicam em um maior desgaste da tocha de quartzo.

A taxa de aspiração de amostra também é um fator que deve ser ajustado para o solvente orgânico utilizado, visando-se manter o plasma estável. Solventes orgânicos menos voláteis que a água não exigem alterações nas condições normais de operação (aproximadamente 1,0 L/min de vazão de gás de nebulização e com taxa de aspiração de amostra de 1-3 mL/min). Vários solventes orgânicos podem ser utilizados para a diluição de amostras de óleo visando medidas por ICP OES e apresentam melhores resultados com diferentes taxas de aspiração da amostra, tais como: querosene (1,1 mL/min) xileno (4,0 mL/min), metanol (0,1 mL/min), metil isobutil cetona (MIBK) e clorofórmio (3,0 mL/min).<sup>30,32</sup>

Um procedimento recomendado pela Associação Americana para Testes de Materiais (ASTM) para a determinação por ICP OES de elementos adicionados como aditivos em óleos lubrificantes é baseado na diluição do óleo em xileno. Cálcio, Ba, Mg, P, S e Zn podem ser determinados. Para o preparo das soluções de referência para calibração foram utilizados soluções padrão de compostos organometálicos e óleo base. As soluções foram preparadas contendo 10% em massa de óleo para que as diferenças causadas pelo processo de nebulização fossem reduzidas.<sup>3</sup>

Brown<sup>33</sup> estudou a determinação simultânea de 21 elementos em petróleo e em produtos de petróleo. Os teores de Ag, Al, B, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sn, Ti, V e Zn foram determinados por ICP OES. As amostras foram diluídas em uma proporção de 1:10 m/m utilizando –se xileno como solvente orgânico. As soluções de referência para a curva de calibração foram preparadas utilizando-se padrões organometálicos solúveis em óleo. Todas as

soluções para calibração foram preparadas com óleo neutro básico em 10 % m/m em xileno. As amostras foram digeridas empregando um procedimento por via úmida utilizando-se  $H_2SO_4$  fumegante e também submetidas à sonicação antes da diluição com o solvente orgânico. Foram comparados os resultados das determinações de Fe, Cu e Cr a partir dos três procedimentos: quando as amostras de óleo lubrificante usado foram simplesmente agitadas, quando ultrassonicadas e quando digeridas por um procedimento em via úmida. Foram obtidos melhores resultados quando o óleo foi digerido por via úmida e concluiu-se que as partículas do óleo usado provenientes do desgaste das peças com as quais o óleo esteve em contato afetaram a estabilidade e a precisão da determinação dos metais quando o óleo foi diluído com solvente orgânico.

Johnson<sup>34</sup> propôs a determinação de metais em óleos por ICP OES. As amostras foram preparadas pesando-se 5 g de óleo e diluindo-se em 5 mL de querosene. Posteriormente foram diluídas em uma proporção 1:10 m/v. As soluções de referência foram preparadas com diluições 1:10 m/v de padrões organometálicos solúveis em óleo identificado comercialmente como Conostan S-21 (Conostan Division, Continental Oil Company, Ponca City, Oklahoma, EUA) em querosene. O branco analítico foi preparado diluindo-se óleo base em querosene também em uma proporção 1:10 m/v. A pressão de nebulização foi de 150 kPa e a vazão do gás auxiliar de 2,25 L/min. Foi necessário um aumento na potência de operação (1,50 kW) e a redução da taxa de aspiração da amostra para eliminar os efeitos do solvente sobre o plasma. Uma vez que o óleo combustível contém uma grande quantidade de material particulado, o sistema de introdução de amostra (nebulizador e câmara de nebulização) precisou ser lavado freqüentemente com querosene por aproximadamente 3 min. Para o óleo lubrificante e para o gasóleo usados apenas uma lavagem de 10 s entre cada amostra foi suficiente.

Hilligoss & O'Lear<sup>35</sup> apresentaram um procedimento para a determinação de metais em óleos novos e usados por ICP OES. As amostras foram diluídas com querosene na proporção 1:10 v/v. Segundo os autores, o ICP OES utilizado (Optima 4300DV ICP OES) se mostrou eficiente para a determinação de metais em óleo e o método proposto é ideal para laboratórios com elevada demanda e necessidade de rápida emissão de resultados. Porém, para laboratórios que precisam de resultados rápidos para amostras de óleo com características diferentes tais como: amostras solúveis em solventes orgânicos diferentes e com grande

quantidade de material particulado, o tempo para a determinação elementar pode ser afetado, já que, conforme discutido anteriormente, diferentes solventes orgânicos implicam em diferentes condições instrumentais.

Brenner et al.<sup>36</sup> determinaram V, Ni e Fe em produtos petrolíferos (óleo cru e betumem) usando ICP OES seqüencial. Nesse trabalho a amostra foi diluída na proporção 1:10 m/m de amostra e tetralin (1,2,3,4-tetrahidronaftaleno). Não foram utilizados xileno ou tolueno pois a volatilidade desses solventes influencia a formação do aerossol. Como uma grande quantidade de carbono é introduzida, então um aumento de potência é necessário. Além disso, o entupimento do tubo injetor e do tubo de gás auxiliar devido aos resíduos de carbono são mais freqüentes. Segundo os autores, a única vantagem desses solventes está no aumento de estabilidade das soluções das amostras e padrões. O uso de querosene aumenta a estabilidade do plasma, porém um grande número de óleos crus e betumem não são completamente dissolvidos em querosene. Com o uso de tetralin não houve formação de resíduos de carbono porém algumas condições devem ser ajustadas.

Jansen et al.<sup>37</sup> utilizaram a diluição com solvente orgânico como procedimento de preparo de amostra para determinar Al, Ca, Cu, Fe e Si em óleos lubrificantes por ICP OES. Querosene foi o solvente orgânico escolhido devido à baixa toxicidade e volatilidade. A diluição foi feita em sistema em fluxo. As soluções de referência para a calibração do equipamento foram preparadas a partir da diluição dos padrões organometálicos dissolvidos em óleo Conostan S-21. Anteriormente às medidas, os padrões e as amostras foram diluídos em sistema em fluxo com querosene. As soluções foram diluídas com óleo base e Co foi utilizado como padrão interno. Foi utilizado o nebulizador com ranhura em V pois tolera tamanho de partículas de até 10  $\mu\text{m}$ .

Em um procedimento proposto por Nham & Bombelka<sup>32</sup> para a determinação de metais em óleo lubrificante por ICP OES a amostra de óleo foi homogeneizada com agitação, 5 min de sonicação e, em seguida, diluída 1/10 m/v com querosene. As soluções de referência para a curva de calibração foram preparadas com padrão organometálico multielementar solúvel em óleo Conostan S-21 e as amostras, soluções de referência e brancos analíticos foram diluídos com óleo neutro básico visando igualar a viscosidade das soluções. O tamanho de partícula e a concentração dos elementos que podem ser encontrados no óleo

lubrificante usado dependem do equipamento ao qual o óleo está em contato, do tempo de uso e da eficiência do filtro de óleo. Normalmente se encontram partículas menores que 1  $\mu\text{m}$ . Para evitar o entupimento do tubo central da tocha de quartzo, parâmetros como a vazão do gás auxiliar, vazão do gás de nebulização, taxa de aspiração da amostra e potência de operação foram ajustados.

Óleos lubrificantes usados e outros produtos derivados de petróleo podem apresentar grande quantidade de material particulado de diferentes tamanhos, podendo atingir até 100  $\mu\text{m}$  ou mesmo maiores.<sup>38</sup> Como as partículas não são uniformemente distribuídas, podem influenciar na determinação elementar afetando a exatidão dos resultados quando o preparo de amostra é baseado na diluição com solventes orgânicos. Observa-se uma diminuição na eficiência de nebulização da amostra quando partículas maiores estão presentes. Geralmente recomenda-se a digestão ácida quando existem partículas maiores que 5  $\mu\text{m}$ .<sup>32,37-41</sup>

Uma outra desvantagem da diluição de óleos em solventes orgânicos é a necessidade do uso de padrões organometálicos dissolvidos em óleo para o preparo das soluções de referência para a calibração instrumental. Esses padrões devem ser solúveis no solvente utilizado. Há a necessidade de se utilizar também óleo neutro base para se controlar a viscosidade das soluções de referência, amostras e branco analítico. Todos esses fatores implicam em um maior custo para o procedimento.<sup>42,43</sup>

Souza et al.<sup>42</sup> determinaram elementos refratários em óleo lubrificante por ICP OES empregando a introdução de amostra emulsificada e padrões inorgânicos para calibração. Foram avaliados três procedimentos para determinação elementar: procedimento com amostra emulsificada, procedimento com decomposição ácida e diluição direta de 0,5 g de óleo em um balão de 10 mL preenchido com querosene. Para a determinação de amostras emulsificadas alíquotas de 0,2 g de óleo lubrificante ou óleo base (branco) foram adicionadas em balões volumétricos de 10 mL. Um volume de 0,5 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado foi introduzido e a mistura foi submetida a um banho de ultrassom por 5 min. Um volume de 0,5 mL de xileno foi introduzido para reduzir a viscosidade do óleo e para facilitar a interação com o surfactante não iônico que seria adicionado posteriormente. Foi adicionado o surfactante Triton X-100 em uma concentração final de 6% v/v e o balão foi agitado lentamente para a homogeneização dos componentes. Escândio foi adicionado como padrão interno e, posteriormente, água

desionizada até uma massa final de 10 g. Os balões foram agitados rapidamente por 2 min e submetidos ao banho de ultrassom por 5 min. No procedimento de digestão ácida, cerca de 0,2 g de óleo foram digeridos em frascos de Teflon contendo 3 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado usando um programa de 3 etapas com potência máxima de 600 W. Esperou-se 30 min para o resfriamento e os frascos foram abertos e adicionou-se 2 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A amostra foi submetida mais três vezes ao programa de aquecimento. O digerido final foi diluído para 10 mL.

Geralmente métodos baseados na emulsão de amostras como o método proposto por Souza et al.<sup>42</sup> quando comparados aos métodos comumente utilizados de diluição em solvente orgânico apresentam as vantagens de possibilitar o uso de padrões inorgânicos para o preparo das soluções de referência para a calibração do equipamento. Como a amostra está emulsificada em meio aquoso, não é comum observar acúmulo de resíduos de carbono, há maior estabilidade do plasma e menores limites de detecção. Porém, há a necessidade de otimizar as condições instrumentais para a determinação do óleo emulsificado. Alguns trabalhos recomendaram maior potência de operação e foi utilizada uma mistura de Ar/O<sub>2</sub> como gás de nebulização e gás intermediário.<sup>1, 44-46</sup>

### 2.2.2. Digestão de óleo promovida por radiação microondas

Há vários procedimentos descritos na literatura que tratam da digestão de óleos com radiação microondas. A primeira utilização da radiação microondas ocorreu em 1975 quando Abu-Samra et al.<sup>5</sup> modificaram um forno doméstico para a digestão de amostras biológicas. Nesse procedimento aproximadamente 0,5 g de planta seca ou tecido animal foram adicionados em um erlenmeyer. Foram adicionados 10 mL de uma mistura contendo HNO<sub>3</sub> e HClO<sub>4</sub> 4:1 v/v e o frasco foi posicionado no interior da cavidade de um forno de microondas doméstico. Não houve controle de temperatura, pressão e foi utilizado como reagente para a digestão o ácido perclórico, um ácido considerado extremamente perigoso e explosivo. Os resultados encontrados foram próximos aos valores certificados, porém esse procedimento atualmente não é recomendado por apresentar alta periculosidade.

Fornos de microondas e frascos de digestão foram desenvolvidos para o preparo de amostras considerando a segurança do trabalho. Atualmente há

controle de pressão em fornos com cavidade e fornos que trabalham à pressão atmosférica. Há também controle de temperatura, potência aplicada, resistência do material do frasco utilizado e a radiação microondas é utilizada em muitos laboratórios de pesquisa e de análises de rotina para o tratamento de uma ampla variedade de amostras.

Microondas são radiações eletromagnéticas com comprimentos de onda entre 1 cm e 1 m e frequências de 300 a 300.000 MHz. É uma radiação não ionizante que aquece o meio reacional ao provocar processos de rotação de dipolo e migração iônica. A energia associada à radiação microondas não é suficiente para causar alteração na estrutura das moléculas. A rotação de dipolo está relacionada com a temperatura e a viscosidade da amostra e refere-se ao alinhamento devido ao campo elétrico das moléculas. A migração iônica está relacionada com o campo eletromagnético aplicado e consiste no movimento eletroforético dos íons dissolvidos na solução da amostra. A mobilidade, a carga e a concentração são fatores importantes que influenciam a migração das moléculas.<sup>6</sup>

Vários procedimentos de digestão de óleo lubrificante são encontrados na literatura e envolvem a digestão promovida por radiação microondas.

Sanz-Segundo et al.<sup>47</sup> digeriram óleo lubrificante em forno de microondas com cavidade com 6 frascos de Teflon PFA. Inicialmente a amostra foi homogeneizada com agitação manual e com um banho ultra-sônico. Aproximadamente 1 g do óleo usado foi pesado diretamente no frasco. O programa de digestão consistia em 4 etapas e um tempo total de 110 min. Um total de 20 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado foi adicionado, sendo 5 mL nas etapas 2 e 3. Os frascos foram resfriados em banho criogênico para que o ácido fosse adicionado entre as etapas. Na última etapa do programa foi adicionado 5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. O ácido nítrico foi adicionado entre as etapas de aquecimento pois foi observada uma digestão incompleta quando essa estratégia não foi adotada. Os elementos Fe, Cu, Cr e Pb foram determinados por espectrometria de absorção atômica.

Devido às etapas de resfriamento, que consomem tempo e na qual os frascos são abertos ficando expostos às contaminações do ambiente, ao grande volume de ácidos utilizados e ao tempo envolvido no programa de aquecimento esse procedimento pode ser considerado longo e trabalhoso.

Mora et al.<sup>48</sup> utilizaram o procedimento de digestão com radiação microondas como procedimento comparativo para avaliar a eficiência de um nebulizador pneumático de alta pressão (SBHPPN - single-bore high-pressure pneumatic nebulizer) e um nebulizador convencional. Para a digestão ácida com aquecimento promovido por radiação microondas, uma massa de 0,5 g de óleo lubrificante foi pesada em frasco de PTFE e foi adicionado 10 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado. O óleo foi submetido a um programa de aquecimento com 5 etapas, com pressão máxima de 13,6 atm e um tempo total de 50 min. A solução foi diluída para 20 mL e determinada por FAAS. Os resultados obtidos foram similares.

Bettinelli & Tittarelli<sup>49</sup> digeriram óleo combustível para determinação elementar por espectrometria de massas acoplada a plasma induzido (ICP-MS). Cerca de 250 mg de óleo combustível, amostra orgânica também com elevado teor de carbono, porém menos viscosa que o óleo lubrificante, foi adicionada em frascos de PTFE e tratada com 7 mL de HNO<sub>3</sub> e 3 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Foi utilizado um programa com 10 etapas, com incidência máxima de potência de 500 W. O tempo total do programa de digestão é de 28 min. As amostras foram diluídas para 25 mL com água desionizada. O método de comparação utilizado foi a diluição do óleo com xileno e ambos forneceram resultados precisos e exatos.

Wondimu et al.<sup>50</sup> digeriram óleo combustível com um forno de microondas com cavidade. As melhores condições foram obtidas quando foram digeridas 250 mg de amostra em 36,5 min com um programa de aquecimento em 9 etapas. Foram utilizados 5,0 mL de HNO<sub>3</sub> e 2,0 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Os elementos traço Ag, Al, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, Ti, Tl, V, U e Zn foram determinados por ICP-MS.

Costa<sup>12</sup> digeriu 200 mg de óleo lubrificante em forno de microondas com cavidade. Foram adicionados 4 mL HNO<sub>3</sub> e 1 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e a mistura foi aquecida utilizando-se um programa de aquecimento de 5 etapas em um tempo total de 29 min. Os digeridos foram diluídos para um volume final de 25,0 mL. Esse procedimento apresenta vantagens com relação aos menores tempo de preparo e volume de ácidos concentrados utilizados. Há a limitação relacionada à massa de amostra. Massas maiores liberam grande quantidade de vapores provenientes da quantidade de carbono aumentando a pressão dentro do frasco reacional, o que limita a massa de amostra que pode ser digerida com segurança.

Em um procedimento proposto por Légère e Salin<sup>51</sup>, amostra de fígado bovino encapsulada foi adicionada em um tubo de PTFE em forma de U, localizado no interior da cavidade do forno de microondas. Os reagentes foram adicionados com o auxílio de uma bomba peristáltica. O tubo foi selado e radiação microondas foi aplicada. As digestões foram realizadas sob condições controladas de temperatura e pressão. A temperatura do meio reacional atingiu até 200 °C.

Fornos de microondas com radiação focalizada também podem ser utilizados no preparo de amostras orgânicas e são comercialmente encontrados contendo 1, 2 ou 6 frascos reacionais que podem ser operados independentemente. São compostos basicamente pelo magnetron, dispositivo que gera as microondas, um guia de ondas e fendas, que direcionam as microondas para a cavidade selecionada. Sensores de infravermelho medem a temperatura de cada cavidade. Os frascos reacionais têm a forma de um tubo aberto com 30 a 40 cm de altura e 2 a 4 cm de diâmetro. São feitos de quartzo, vidro borossilicato ou PTFE, com capacidade para 50, 100 ou 250 mL. Esses tubos possuem um condensador resfriado a ar adaptado na sua extremidade superior com uma entrada para a adição contínua ou intermitente de reagentes.<sup>9,6,23</sup>

No trabalho desenvolvido investigou-se um procedimento no qual a amostra de óleo lubrificante foi encapsulada e adicionada na parte superior do condensador de um forno de microondas com 6 cavidades.

### 2.2.3. Procedimento de preparo de amostras orgânicas baseado na adição da amostra ao ácido aquecido

Um procedimento alternativo para preparo de amostras orgânicas visando obter digeridos com baixo teor de carbono residual e baixa acidez foi desenvolvido com base na adição gradual e controlada da amostra ao reagente aquecido. Esse procedimento foi aplicado para óleo diesel e leite, amostras orgânicas com alto teor de carbono e, portanto, consideradas de difícil digestão. Essa estratégia foi facilmente implementada no forno de microondas com radiação focalizada utilizando-se o sistema de bomba tipo seringa do forno e apresentou interessantes implicações:<sup>8-10</sup>

- 1) digestão de um volume maior de amostra com reduzidos volumes de ácidos quando comparado ao procedimento convencional.

Observou-se uma redução considerável de reagentes quando esse método foi empregado. Para a digestão de 2 mL de óleo diesel os volumes de ácidos utilizados foram reduzidos de 19 mL para 10 mL de HNO<sub>3</sub> e de 10 mL para 2 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

2) Cada alíquota é parcialmente digerida antes da adição da próxima alíquota. Ou seja, há a digestão parcial da alíquota 1 da amostra antes da introdução da alíquota 2.

3) A digestão é efetuada em um meio ácido mais concentrado pois o reagente é menos diluído pelo solvente, ou seja, o ácido está em excesso se comparado com a amostra durante todas as etapas da digestão.

Para a digestão da primeira alíquota o ácido é diluído por apenas 1 mL de óleo. Quando ocorre a segunda adição, o solvente da primeira alíquota já foi evaporado e a amostra já foi parcialmente digerida. A segunda alíquota é adicionada em um meio com o ácido ainda em excesso sem a diluição proveniente da primeira alíquota. Para a digestão da segunda alíquota o ácido novamente é diluído com apenas 1 mL de óleo e, portanto, ainda está em excesso.

4) Ácidos concentrados podem gerar radicais reativos que aceleram o processo de digestão. A amostra está sendo adicionada sobre um meio ácido oxidante mais agressivo já que o poder oxidante é aumentado com o aumento da temperatura. Segundo a equação química simplificada<sup>25</sup>:



5) Obtêm-se baixos valores para os brancos analíticos pois um menor volume de ácido é utilizado. Menores volumes de ácidos implicam em menor contaminação proveniente do ácido utilizado e aumento de sensibilidade. Outra vantagem da utilização de menores volumes de ácidos está relacionada com a menor diluição do digerido, isto é, os digeridos podem ser menos diluídos previamente à determinação elementar o que implica em um aumento do sinal e também um ganho de sensibilidade.

A digestão de um volume de 2 mL de óleo diesel foi possível com a adição gradual de alíquotas sobre HNO<sub>3</sub> aquecido e posteriormente H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foi adicionado para que a temperatura atingisse 200°C.<sup>8</sup> Quando comparado ao procedimento convencional observou-se uma redução de 19 mL para 5 mL de HNO<sub>3</sub> e de 10 mL para 1 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. O digerido obtido com o procedimento

convencional foi diluído para 50 mL, enquanto que o digerido obtido com o procedimento de adição da amostra sobre o ácido aquecido foi diluído para 20 mL.

Santos et al.<sup>10</sup> aplicaram o procedimento de adição de amostra ao reagente aquecido para amostras de leite bovino usando um forno de microondas com radiação focalizada. Os resultados de acidez do digerido e carbono residual foram comparados com o procedimento convencional de digestão. O método de digestão convencional foi aplicado para 2,5 mL de leite bovino. O leite foi digerido com volumes de 10 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado, 3 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado e 10 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% v/v. O digerido final foi diluído para 50 mL com H<sub>2</sub>O desionizada. Comparando o procedimento convencional com o baseado na adição de leite à mistura ácida aquecida observou-se a digestão do dobro do volume de amostra com menores volumes de ácidos concentrados. Um volume de 5,0 mL de leite bovino foi digerido com apenas 3,0 mL de HNO<sub>3</sub>, 1 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ambos concentrados, e 10 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% v/v. O digerido final foi diluído para 15 mL com H<sub>2</sub>O desionizada.

A eficiência da digestão também foi avaliada determinando-se o teor de carbono residual e a acidez do digerido. O procedimento continuou apresentando as vantagens anteriormente discutidas: digestão de maiores massas de amostras, menor volume de ácidos utilizados implicando em menor acidez, menor diluição do digerido, baixos valores de branco analítico e, conseqüentemente, melhor sensibilidade. Também foi observado baixo teor de carbono residual. Visando-se otimizar as condições de preparo da amostra e estudar a influência de algumas variáveis desse método sobre o teor de carbono residual e sobre a acidez final do digerido foi realizado um planejamento experimental 2<sup>3</sup>. As variáveis estudadas foram: temperatura da solução de ácido concentrado para a adição da amostra variando-se de 70 a 105 °C, adição de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na segunda etapa do programa de aquecimento ou antes da adição da amostra e o número de alíquotas adicionadas, variando-se de 2 a 10 alíquotas.

Segundo o planejamento estudado, as variáveis que exerceram um efeito significativo no teor de carbono residual foram o número de alíquotas adicionadas, a etapa de adição de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> antes da adição amostra e as interações entre temperatura e adição de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, temperatura e número de alíquotas, e número de alíquotas e adição de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A temperatura da adição das alíquotas de leite como um fator isolado não foi um fator crítico na avaliação do carbono residual pois foi considerada a temperatura da etapa 1, e nesta etapa ocorria apenas a digestão

parcial da amostra. No caso da acidez do digerido, verificou-se que apenas a temperatura exerceu um efeito pronunciado.

A partir dos resultados obtidos, o método foi otimizado utilizando-se maiores valores de temperatura da primeira etapa do programa (105 °C), maior número de alíquotas de amostras (10 alíquotas) e adição de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> antes da adição da amostra pois o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aumenta a eficiência de oxidação do meio reacional. A mistura ácida apresentou uma combinação das propriedades oxidantes de ambos os ácidos e a acidez do meio reacional foi aumentada.

### 2.3. Considerações finais

Os procedimentos de digestão ácida empregando radiação microondas apresentam vantagens frente aos métodos de preparo baseados na diluição com solvente orgânico. Uma das principais vantagens é que as soluções de referência para a calibração do ICP OES podem ser feitas com padrões inorgânicos em meio aquoso. O material particulado presente em óleos usados e outros produtos derivados de petróleo é digerido e, portanto, a presença de partículas sólidas não influencia o processo de formação do aerossol, não ocorre a formação de depósitos nos tubos do equipamento e, conseqüentemente, não afeta a precisão e a exatidão das medidas ou a estabilidade do plasma. Não são necessários acessórios especiais para a determinação elementar, como por exemplo tubos resistentes à diferentes solventes orgânicos e adição de gás oxigênio. A potência utilizada, vazão do gás de nebulização e vazão de aspiração da amostra são essencialmente as mesmas utilizadas para soluções de referência preparadas em meio aquoso contendo ácido diluído.

Além das vantagens anteriormente citadas com relação ao método de preparo com solvente orgânico, o método recentemente proposto baseado na adição gradual e controlada da amostra ao ácido aquecido possibilitou a digestão de maiores massas de amostra utilizando menores volumes de ácidos.

Neste trabalho, alíquotas de óleo lubrificante encapsuladas foram adicionadas sobre o reagente aquecido em forno de microondas com radiação focalizada e foi testado um protótipo de sistema mecanizado para a adição gradual e controlada de amostras sobre o reagente aquecido em banho de areia visando a obtenção de digeridos com baixa acidez e baixo teor de carbono residual.

*OBJETIVO*

### 3. OBJETIVO

Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de um novo procedimento para digestão de óleos lubrificantes novos e usados e posterior análise elementar por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente com visão axial.

As digestões foram realizadas pelo método de adição da amostra ao reagente aquecido utilizando-se aquecimento condutivo e radiação microondas. Para a transferência gradual e controlada de alíquotas de óleo e posterior digestão com aquecimento condutivo foi desenvolvido um sistema mecanizado que diminui a ação do analista na etapa mais crítica do processo: a adição do óleo sobre o ácido aquecido. Em outro procedimento proposto, a amostra de óleo foi encapsulada para que alíquotas pudessem ser adicionadas sobre o meio reacional aquecido utilizando-se um forno de microondas com radiação focalizada.

Buscou-se obter uma eficiente oxidação dos compostos orgânicos, ou seja, digeridos que se caracterizassem por apresentar baixos teores de carbono residual e baixa acidez e, portanto, necessitassem de menor diluição para a introdução no ICP OES. Esse aspecto favorece o desenvolvimento de procedimentos com baixos limites de detecção.

*PROCEDIMENTO  
EXPERIMENTAL*

## **4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

### **4.1. Considerações gerais**

A amostra de óleo novo foi digerida com o auxílio do sistema mecanizado e do forno de microondas com radiação focalizada. Determinou-se a concentração dos elementos após ser percorrido 800 km e 2875 km com o mesmo veículo com o filtro de óleo inicialmente trocado. Realizou-se também a digestão de material de referência certificado produzido pelo National Institute of Standards and Technology (NIST) SRM 1848 (Gaithersburg, MD, EUA) que contém os teores de Ca, Mg, P e Zn certificados.

As amostras de óleos lubrificantes novos e usados foram digeridas com ácido nítrico concentrado (Merck, Darmstadt, Alemanha), ácido sulfúrico concentrado (Mallinckrodt, Cidade do México, México, 98,1 % m/m), peróxido de hidrogênio concentrado (Merck, Darmstadt, Alemanha 30 % v/v) e diluídas até 15 mL com água destilada e desionizada em sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA). Posteriormente, os digeridos foram diluídos cinco e dez vezes para a determinação elementar.

A acidez final do digerido foi determinada por uma titulação ácido-base utilizando-se solução de hidróxido de sódio padronizada (0,9710 e 1,0046 mol/L), preparada com hidróxido de sódio (Synth, Diadema, SP, Brasil), e solução de fenolftaleína 1% m/m (Merck) como indicador.

As soluções de referência para calibração instrumental foram preparadas a partir de diluições de soluções estoque 1000 mg/L de Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Na, Ni, P, Pb, Ti, V, Y e Zn (Spex Sample Preparation, Metuchen, NJ, EUA) e para a determinação de C, a partir de uma solução estoque contendo 5000 mg/L C preparada utilizando uréia ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ , Reagen, Rio de Janeiro, RJ, Brasil).

Os materiais utilizados (vidraria, frascos, ponteiras e pipetas) foram descontaminados permanecendo por aproximadamente 24 h em banho contendo ácido nítrico 10% v/v.

## 4.2. Testes preliminares

Inicialmente o procedimento de adição de óleo lubrificante ao ácido aquecido foi realizado com aquecimento condutivo com o auxílio de um banho de areia. O ácido foi adicionado num erlenmeyer de 500 mL, este foi aquecido e, posteriormente, alíquotas de óleo foram adicionadas com uma micropipeta. A digestão foi finalizada com a adição de peróxido de hidrogênio. Os testes preliminares estão apresentados na Tabela 4.1.

É importante ressaltar que nesse procedimento e em todos os outros posteriormente descritos foram tomadas todas as medidas de segurança compatíveis com o procedimento executado. Foram utilizados avental de algodão de manga comprida sob um avental de raspa de couro, óculos de segurança, máscara de proteção facial, luvas, calça comprida e sapato fechado.

TABELA 4.1. Testes preliminares para digestão de óleo.

Teste	HNO <sub>3</sub> (mL)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mL)	Óleo lubrificante	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL)	Observações
1	5	2	10 alíquotas de 100 µL	10	O H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> foi adicionado após a adição do óleo.
2	5	2	1 mL	10	O óleo foi adicionado em uma única etapa sobre a mistura ácida aquecida.
3	5	2	10 alíquotas de 100 µL	10	As alíquotas de óleo foram adicionadas sobre a mistura ácida aquecida.
4	5	5	500 µL	15 + 5	-
5	0	10	3 alíquotas de 100 µL	20	O tempo entre as adições passou a ser controlado: 1 min entre cada adição.
6	0	5	3 alíquotas de 100 µL	20	O tempo entre as adições foi novamente controlado: 1 min.

Em todos os testes foram adotadas medidas de segurança. O analista adicionou as alíquotas de óleo com a micropipeta posicionando-se o mais longe possível do frasco reacional contendo o ácido concentrado e em ebulição. Foram observados resíduos de carbono que ficavam aderidos nas paredes do erlenmeyer. Havia a dificuldade em adicionar o peróxido de hidrogênio de modo que todo o carbono aderido nas paredes do erlenmeyer fosse removido. A adição de peróxido de hidrogênio foi realizada manualmente, vagarosamente e com agitação para que os resíduos do teste 6 fossem completamente solubilizados.

#### 4.3. Sistema mecanizado para adição gradual e controlada de óleo sobre o ácido aquecido

Visando aumentar a segurança do procedimento, melhorar o controle das variáveis envolvidas e diminuir a atuação do operador em etapas com maior periculosidade o sistema esquematizado na Figura 4.1 foi concebido e construído pelo Prof. Dr. Boaventura Freire dos Reis e pelo doutorando Mário Feres (CENA, Centro de Energia Nuclear na Agricultura, USP, Universidade de São Paulo).

O sistema está acoplado ao computador e é controlado por um programa escrito na linguagem Quick Basic.

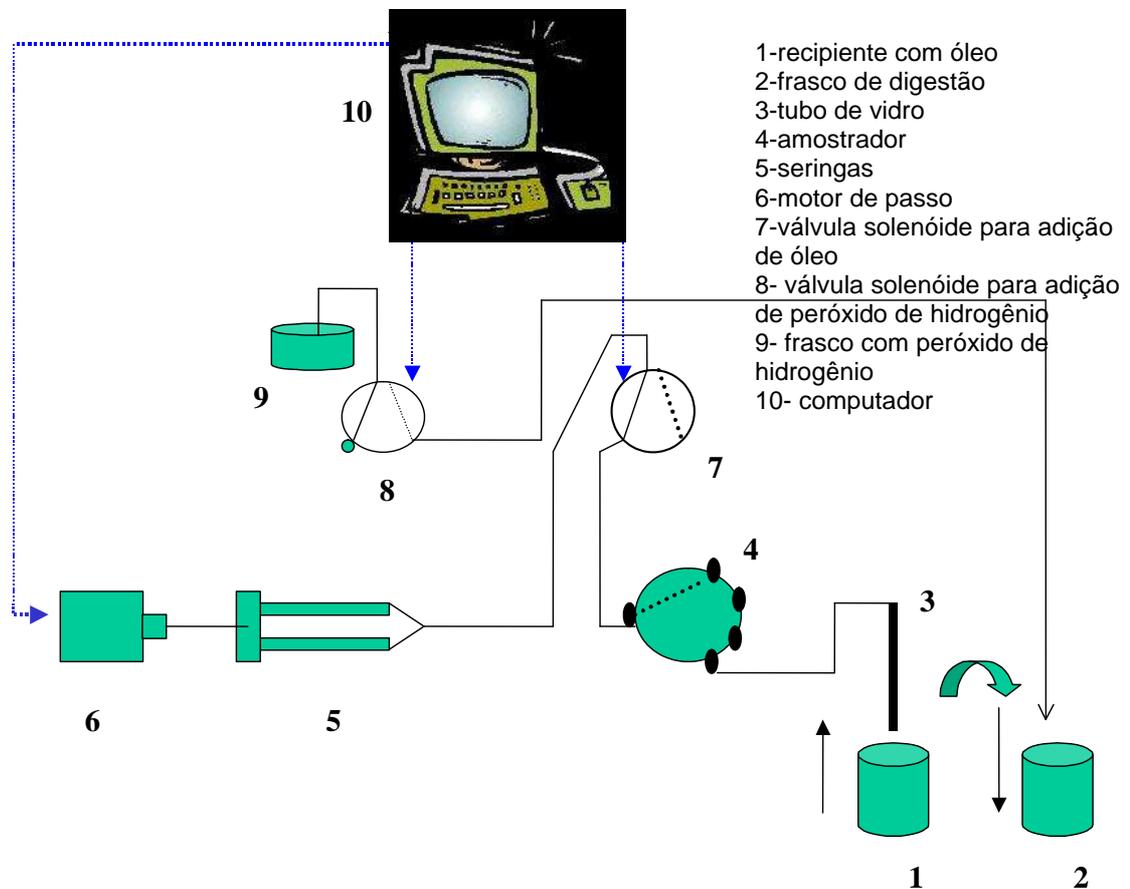


FIGURA 4.1. Esquema do sistema mecanizado para adição gradual e controlada de óleo sobre o ácido aquecido.

O sistema mecanizado para adição gradual e controlada de óleo lubrificante sobre o ácido aquecido é composto por:

- um motor de passo
- duas válvulas solenóides
- um amostrador com capacidade para conexão de 10 tubos de vidro com diâmetro interno de aproximadamente 2 mm
- duas seringas

Os componentes do sistema podem ser visualizados na Figura 4.2.

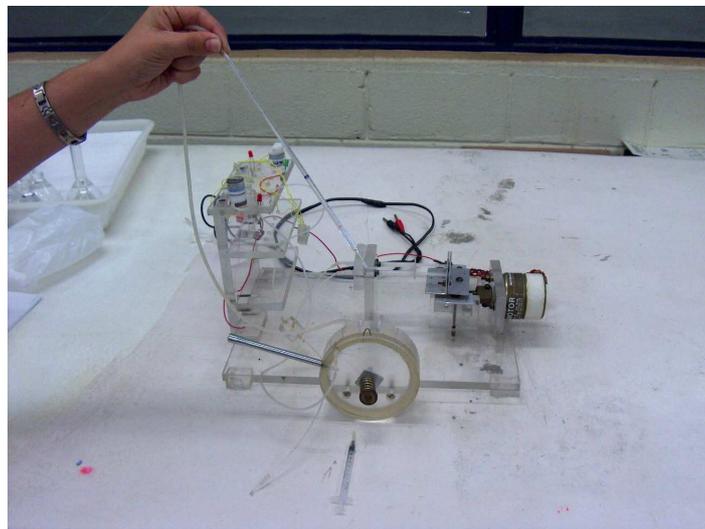
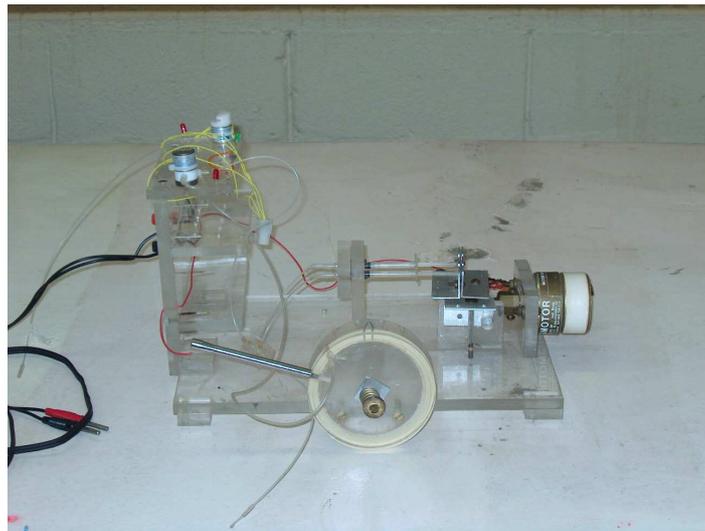


FIGURA 4.2. Motor de passo, amostrador, seringas, válvulas solenóides e tubo de vidro que deve ser inicialmente preenchido com o óleo e conectado ao amostrador do sistema mecanizado.

- O motor de passos tem a função de puxar e empurrar o êmbolo das seringas.
- Uma das válvulas solenóides tem a função de abrir e fechar o sistema em intervalos de tempo controlados pelo programador para que as alíquotas de óleo possam ser adicionadas.
- A segunda válvula tem a função de abrir e fechar o sistema para que o peróxido de hidrogênio seja adicionado por fluxo gravitacional.

- O tubo de vidro tem aproximadamente 2 mm de diâmetro interno e 20 cm de altura e é afunilado como a ponta de uma pipeta de Pasteur nas duas extremidades. É possível a adição de diferentes amostras ou repetições de uma mesma amostra. Cada amostra pode ser adicionada em um tubo diferente e, dessa forma, não existe possibilidade de contaminação entre amostras. Esse aspecto é uma das características atrativas do dispositivo proposto que o diferencia do procedimento anterior usando o forno de microondas com radiação focalizada Star 6.<sup>8-10</sup>

#### 4.3.1. Estudo de repetibilidade da adição de amostra

Um tubo de vidro (ver Figura 4.2) foi graduado manualmente de 2 em 2 cm e preenchido completamente com a amostra de óleo lubrificante novo com o auxílio de uma seringa de 1 mL. A pipeta e a seringa com o êmbolo puxado foram então posicionadas manualmente sobre um frasco localizado sobre o prato de uma balança eletrônica (Ohaus, modelo AS200, Ohaus Corporation, Florham Park, NJ, EUA). Manualmente o êmbolo da seringa foi empurrado para que uma quantidade de óleo equivalente a 2 cm da pipeta fosse transferida para o frasco devidamente tarado, posteriormente uma quantidade equivalente a mais 2 cm foi adicionada e assim sucessivamente até que toda a massa (equivalente a uma coluna de 20 cm) fosse pesada.

#### 4.3.2. Procedimento de adição gradual e controlada de amostra empregando o sistema mecanizado

1) Inicialmente o tubo de vidro é preenchido com a amostra de óleo lubrificante. Uma seringa de 1 mL é conectada em uma das cavidades do tambor exterior. Na outra extremidade da cavidade, no tambor do lado interno, está a tubulação polimérica conectada ao tubo de vidro que será preenchida com o óleo. Deve-se verificar que o tambor externo esteja posicionado de maneira que permita a sucção do óleo, ou seja, a cavidade deve estar aberta. O tubo de vidro devidamente graduado é colocado dentro do frasco contendo o óleo e o analista deve puxar o êmbolo da seringa para que o óleo seja succionado. Quando o volume de amostra aspirado

atinge o valor desejado, o analista gira o tambor externo fechando a cavidade escolhida.

2) O tubo de vidro é fixo em um suporte universal e posicionado sobre um banho de areia. Na seqüência, as orientações e os dados solicitados pelo programa em linguagem Quick Basic devem ser preenchidos.

a) “Ligue a fonte e pressione uma tecla para continuar”;

b) “Número de passos”;

c) “Número de adições”;

O número de passos deve ser ajustado para que a quantidade de óleo desejada seja adicionada. Para se adicionar uma massa de  $0,5773 \pm 0,0063$  g ou o volume equivalente a 16 cm do tubo de vidro graduado em quatro alíquotas são necessárias 4 adições de 90 passos. Para que a mesma massa seja adicionada em 6 alíquotas são necessárias 6 adições de 70 passos e para que a mesma massa seja adicionada em 8 alíquotas são necessárias 8 adições de 50 passos. Esses dados são baseados na observação experimental.

d) “Intervalo de tempo entre duas adições”;

O intervalo de tempo entre a adição das alíquotas também pode ser controlado. As digestões foram testadas com intervalos de tempo entre as duas adições variando de 30, 60 e 90 s.

e) “Intervalo de tempo para a adição do peróxido”;

É possível escolher o instante para a adição de um certo volume de peróxido de hidrogênio. Foi testada a adição de 15 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% v/v com a válvula solenóide permitindo a passagem do reagente por 20 s. Porém, como essa adição não foi eficiente para se obter digeridos sem resíduos de carbono, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi adicionado manualmente.

f) “Número de adições do peróxido”.

Com o programa é possível também se ajustar o número de adições de  $\text{H}_2\text{O}_2$  desejadas. Porém, essa opção não foi utilizada.

3) Adiciona-se a um erlenmeyer o ácido concentrado ou a mistura ácida

Mistura ácida: 5 mL de  $\text{HNO}_3$  + 5 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 5 mL de  $\text{HNO}_3$  + 10 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Ácido concentrado: 5 mL ou 10 mL de  $\text{HNO}_3$ , 10 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$

- 4) O erlenmeyer é colocado sobre um banho de areia (Quimis<sup>R</sup>), abaixo do tubo de vidro contendo o óleo que será digerido e devidamente preso no suporte universal. O banho de areia está posicionado o mais distante possível do analista.
- 5) O analista gira o tambor do sistema mecanizado até que a cavidade fique aberta, ou seja, permita a transferência da ação propulsora exercida pelo motor ao tubo contendo o óleo.
- 6) Espera-se 5 min de aquecimento, tempo suficiente para que a mistura ácida ou o ácido sulfúrico entre em ebulição.
- 7) Quando o reagente entra em ebulição, o analista prossegue com as etapas do programa de controle, podendo-se então visualizar à distância a adição gradual do óleo ao ácido.
- 8) O motor de passo então atua sobre os êmbolos das seringas, puxando-os. Quando os êmbolos são empurrados pelo motor novamente para a posição original, a ação propulsora aplicada é direcionada para a válvula solenóide aberta e para a cavidade do amostrador conectada ao tubo de vidro contendo a amostra. Como a cavidade está aberta, a força aplicada atua então no tubo de vidro e as alíquotas de óleo são adicionadas segundo o número de alíquotas e o tempo entre as adições determinados previamente.
- 9) No final das adições programadas há a possibilidade de se adicionar novamente uma alíquota de óleo ou o volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pré-estabelecido. No terminal de vídeo surge a opção: “Tecla: 1 para repetir uma vez ou 3 para adicionar peróxido”.
- 10) Após a adição do peróxido há a possibilidade de se repetir o teste completo ou finalizar a digestão. No terminal de vídeo surge a opção: “Tecla: 2 para repetir o teste completo”
- 11) O frasco contendo o digerido é retirado do banho de areia, espera-se esfriar e faz-se a diluição para 25 mL em um frasco de polipropileno.

#### 4.4. Digestão em forno de microondas com radiação focalizada

A adição da amostra ao reagente aquecido também foi executada com o auxílio de um forno de microondas com radiação focalizada. Foi utilizado o forno STAR 6 da CEM, com seis cavidades, com sensores de infra-vermelho para controle de temperatura e potência nominal máxima de 950 W (Figura 4.3). Foram utilizadas cápsulas gelatinosas encontradas em farmácias homeopáticas para a adição de alíquotas de óleo. Conforme discutido anteriormente, a elevada viscosidade das amostras inviabiliza a transferência empregando a bomba tipo seringa do equipamento (Figura 4.4).

O sistema contém 3 frascos lavadores para neutralização dos vapores ácidos antes da emissão para o ambiente. O primeiro frasco contém água destilada, o segundo, solução de NaOH 25% m/v e, o terceiro, água destilada. Todos contêm esferas de vidro e essas são agitadas quando uma bomba de vácuo é ligada. As esferas em movimento facilitam a absorção e neutralização. Esse sistema permanece ligado durante toda a digestão e, dessa forma, os vapores ácidos são removidos do forno e neutralizados. (Figura 4.5).



FIGURA 4.3. Forno de microondas com radiação focalizada.



FIGURA 4.4. Seringa do forno de microondas com radiação focalizada responsável pela adição de reagentes e amostras ao longo de programas de aquecimento.



FIGURA 4.5. Frascos lavadores para coleta e neutralização dos vapores ácidos a partir de aspiração efetuada pela bomba de vácuo.

#### 4.4.1. Calibração de potência

Para se avaliar o comportamento de cada cavidade do forno de microondas empregou-se um procedimento para a medida de potência incidente.<sup>52</sup>

No frasco de vidro borossilicato foi adicionado um volume de 40 mL de água desionizada. O programa de aquecimento foi ajustado para atingir em 1 min a temperatura de 150 °C (como sob pressão atmosférica a água entra em ebulição a 100 °C, o programa entrou em “overtime”, ou seja incidiu potência máxima durante o tempo programado na cavidade selecionada). Quando esse tempo foi atingido a temperatura final foi medida. A partir desses dados calculou-se a potência máxima incidente em cada cavidade segundo a equação abaixo:

$$P = 4,184 C_p m \Delta T t^{-1}$$

Sendo:

$C_p$  - capacidade calorífica da água (1,000 cal g<sup>-1</sup>°C<sup>-1</sup>) [ref 23]

$m$  - massa de água (40 g)

$t$  - tempo de irradiação aplicando-se potência máxima (60 s)

#### 4.4.2. Procedimento de digestão

Inicialmente a cápsula gelatinosa foi aberta e colocada em um pequeno frasco de polipropileno. O conjunto frasco + cápsula foi então posicionado sobre o prato da balança analítica (Ohaus) e a mesma foi tarada. Uma alíquota da amostra de óleo foi transferida gota a gota com auxílio de uma pipeta de Pasteur. A cápsula contendo o óleo foi fechada manualmente (Figura 4.6).

No frasco reacional de vidro borossilicato do forno de microondas foi adicionada uma mistura ácida contendo 4 mL HNO<sub>3</sub> e 3 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrados. Um condensador a ar foi devidamente conectado à parte superior do frasco e o “braço” de PTFE do forno foi encaixado na outra extremidade do condensador. No interior desse dispositivo tubular há um tubo de PTFE com menor diâmetro para transferência de soluções. Usando esse dispositivo, 3 alíquotas de 1,0 mL de HNO<sub>3</sub> foram adicionadas ao longo do programa de aquecimento. Na última etapa

programou-se a adição de alíquotas de 1 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/min totalizando um volume de 10 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

As cápsulas contendo o óleo foram manualmente adicionadas sobre a mistura ácida aquecida (Figura 4.7), conforme o programa apresentado na Tabela 4.2.

O branco analítico foi preparado segundo o procedimento descrito acima com a adição das cápsulas gelatinosas vazias. Um segundo branco analítico foi preparado também segundo o procedimento descrito acima sem a adição das cápsulas e foi utilizado para se determinar quais eram os possíveis elementos provenientes das mesmas.

TABELA 4.2. Programa de aquecimento para digestão de óleos lubrificantes em forno de microondas com radiação focalizada pelo procedimento de adição da amostra ao reagente aquecido. Mistura ácida inicial: 4,0 mL HNO<sub>3</sub> + 3,0 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrados.

Etapa	t <sub>rampa</sub> (min)	T (°C)	t <sub>patamar</sub> (min)	Adição	Alíquota
1	1	130	2	2 cápsulas	1 cápsula / min
2	3	150	6	3,0 mL HNO <sub>3</sub>	1,0 mL / 2 min
3	3	180	10	10,0 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,0 mL / min

O digerido final foi diluído para 15 mL com água desionizada. Um fator de diluição de 5 vezes foi aplicado para a determinação de C e de elementos presentes em baixas concentrações; e um fator de diluição de 10 vezes aplicado para a determinação dos elementos presentes em maiores concentrações, como P e Mg.



FIGURA 4.6. Cápsulas gelatinosas com e sem óleo lubrificante, fechadas e abertas.



FIGURA 4.7. Introdução da alíquota de óleo encapsulada na parte superior do condensador conectado ao frasco de digestão contendo a mistura ácida aquecida.

## 4.5. Planejamento experimental

### 4.5.1. Sistema mecanizado

Como apresentado no trabalho de Santos et al.<sup>10</sup> o número de alíquotas adicionadas exerceu um efeito significativo sobre o teor de carbono residual quando se adicionavam amostras de leite sobre o ácido aquecido. Assim, esperava-se neste estudo que o número de alíquotas de óleo lubrificante adicionadas sobre o ácido também teria influência significativa sobre a eficiência da digestão, ou seja, sobre o teor de carbono residual e a acidez do digerido. Com base nessa suposição foi proposto um simples planejamento experimental  $2^2$  para uma avaliação preliminar da influência de algumas variáveis sobre a digestão: número da alíquotas adicionadas e tempo entre adições. Essas variáveis puderam ser ajustadas simplesmente alterando os dados de entrada no programa de controle. Não foi necessário qualquer alteração no procedimento experimental descrito anteriormente. A massa da amostra e a temperatura de adição das alíquotas foram fixas, as mesmas usadas em todo o procedimento para se testar a viabilidade do protótipo do sistema mecanizado. A eficiência de digestão foi avaliada determinando-se a acidez do digerido e teor de carbono residual.

Os níveis das variáveis selecionadas estão descritos na Tabela 4.3 e a matriz de dados do planejamento experimental na Tabela 4.4.

TABELA 4.3. Níveis dos fatores estabelecidos para o planejamento fatorial para digestão com alíquotas adicionadas com o sistema mecanizado.

Variáveis	Inferior (-)	Superior (+)	Ponto médio (0)
Número de alíquotas	4	8	6
Tempo entre as adições (s)	30	90	60

TABELA 4.4. Matriz de dados do planejamento fatorial para digestão com alíquotas adicionadas com o sistema mecanizado.

Experimento	Alíquota	tempo
1	-	-
2	-	+
3	+	-
4	+	+
5	0	0

Esperava-se que a digestão de aproximadamente 600 mg de óleo apresentasse diferentes resultados de carbono residual e de acidez. Esperavam-se menores valores de acidez para os maiores tempos de digestão e menores RCC para digeridos obtidos com maior número de alíquotas adicionadas. Os níveis foram selecionados com base na observação experimental. Níveis mais elevados do planejamento fatorial não foram utilizados pois resíduos de carbono foram observados no digerido indicando uma ineficiente decomposição.

#### 4.5.2. Digestão em forno de microondas com radiação focalizada

Considerando-se os resultados obtidos no planejamento experimental anterior e ainda visando avaliar o efeito de outras variáveis sobre a otimização do procedimento de digestão foi realizado um planejamento fatorial  $2^3$ . As variáveis selecionadas foram: massa de amostra, número de alíquotas e temperatura da adição. Nesse planejamento a temperatura foi selecionada também como uma variável do processo pois é possível um maior controle de temperatura quando se utiliza o forno de microondas com radiação focalizada.

Buscou-se verificar qual a influência das variáveis selecionadas sobre a acidez dos digeridos e os teores de carbono residual para as digestões realizadas com o forno de microondas com radiação focalizada. O óleo lubrificante novo foi adicionado sobre uma mistura ácida contendo 4 mL de  $\text{HNO}_3$  e 3 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Os níveis selecionados estão descritos na Tabela 4.5. e a matriz de dados é apresentada na Tabela 4.6.

TABELA 4.5. Níveis dos fatores estabelecidos para o planejamento experimental considerando a digestão em forno de microondas com radiação focalizada.

Variáveis	Inferior (-)	Superior (+)	Ponto médio (0)
Massa da amostra (mg)	200	600	400
Número de alíquotas	1	3	2
Temperatura da adição (°C)	130	150	140

TABELA 4.6. Matriz de dados do planejamento fatorial para digestão em forno de microondas com radiação focalizada.

Experimento	Massa	Alíquotas	Temperatura
1	+	+	+
2	+	+	-
3	+	-	+
4	+	-	-
5	-	+	+
6	-	+	-
7	-	-	+
8	-	-	-
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

#### 4.6. Determinação elementar

Os elementos contidos nos digeridos diluídos foram determinados por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente com configuração axial (Vista AX, Varian, Mulgrave, Austrália).



FIGURA 4.8. ICP-OES com configuração axial (Vista AX, Varian).

Os parâmetros instrumentais estão listados na Tabela 4.7. As linhas espectrais foram selecionadas considerando o maior valor de SBR (razão sinal analítico – sinal de fundo). Como parte do procedimento experimental para medidas com o ICP OES o sistema óptico foi calibrado com uma solução de referência mista. Uma solução 5 mg/L Mn foi utilizada para o alinhamento da tocha de quartzo na posição de obtenção do maior sinal analítico de emissão.

TABELA 4.7. Parâmetros instrumentais do ICP OES para determinação elementar sendo: I - linha atômica, II - linha iônica.

Parâmetro instrumental		
Rádio-freqüência do gerador (MHz)	40	
Potência (kW)	1,3	
Vazão do gás do plasma (L min <sup>-1</sup> )	15,0	
Vazão do gás auxiliar (L min <sup>-1</sup> )	1,5	
Vazão do gás de nebulização (L min <sup>-1</sup> )	0,7	
Diâmetro interno do tubo central (mm)	2,4	
Câmara de nebulização	Sturman-Master	
Nebulizador	Ranhura em V	
Linhas espectrais (nm)	Al I 396,152	C I 193,025
	Ca II 396,847	Cr II 205,560
	Cu I 327,395	Fe II 238,204
	Mg I 285,213	Ni II 221,648
	P I 177,432	Pb II 220,353
	Si I 250,690	Sn II 189,927
	Sr II 407,771	V II 311,837
	W II 207,912	Y II 371,029
	Zn II 202,548	

As soluções de referência para a calibração instrumental foram preparadas a partir de adequadas diluições das soluções estoque 1000 mg/L (Spex) e as soluções contendo carbono a partir de uma solução estoque contendo 5000 mg/L C preparada com uréia (Reagen). Soluções contendo o mesmo volume de ácidos utilizados para a digestão do óleo lubrificante foram adicionadas às soluções de referência para que as soluções e os digeridos diluídos introduzidos no ICP OES apresentassem a mesma concentração ácida.

Segundo Gouveia et al. o meio no qual a amostra foi digerida pode afetar o sinal analítico por efeitos físicos, como alteração na eficiência de nebulização da amostra, ou por processos químicos, como alteração no mecanismo de excitação do elemento no plasma. O ácido sulfúrico adicionado nas soluções é responsável por um decréscimo nas intensidades das linhas de emissão de carbono.<sup>53</sup> Esse decréscimo pode estar relacionado com o aumento da viscosidade

da solução contendo ácido sulfúrico que afeta o processo de nebulização e a eficiência de transporte do aerossol da amostra ao plasma. Esse efeito pode ser corrigido com a adição de Y como padrão interno na concentração de 1 mg/L em todas as soluções de referência, digeridos e brancos analíticos.

As soluções de referência foram preparadas nas concentrações apresentadas na Tabela 4.8.

TABELA 4.8. Soluções de referência para a calibração do espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente.

Elementos	Solução 1 (mg L <sup>-1</sup> )	Solução 2 (mg L <sup>-1</sup> )	Solução 3 (mg L <sup>-1</sup> )	Solução 4 (mg L <sup>-1</sup> )
C	100	200	400	500
Al, Ca, Cr, Cu, Fe	1,0	2,0	5,0	10,0
Mg, Ni, P, Pb, Si				
Sn, Sr, V, W, Zn				

Esses elementos foram determinados nos digeridos obtidos pelo método de adição do óleo encapsulado à mistura ácida aquecida com o auxílio do forno de microondas com radiação focalizada para as amostras de:

- óleo lubrificante novo (A),
- o mesmo óleo após percorrer 800 km (A1) e 2875 km (A2),
- óleo lubrificante usado em motor à diesel (B),
- óleo lubrificante usado adquirido em galões de troca de dois postos da região (C e D).

*RESULTADOS  
E DISCUSSÃO*

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Avaliação da eficiência de digestão

A eficiência do processo de digestão efetuado com o sistema mecanizado e com o forno de microondas com radiação focalizada foi avaliado determinando-se a acidez e o teor de carbono residual.

Procedimentos que fornecem digeridos com baixa acidez são atrativos, uma vez que é possível efetuar a determinação elementar com soluções menos diluídas, o que implica em ganho de poder de detecção sendo então geralmente possível a obtenção de menores limites de detecção. É recomendável que não se introduzam no ICP OES soluções com acidez superior a 10 % v/v. Soluções com acidez elevada podem danificar o sistema de introdução de amostras, a interface pré - óptica e afetam negativamente o processo de nebulização.<sup>22</sup>

Amostras orgânicas em geral apresentam grande quantidade de carbono. A digestão da amostra consiste principalmente na eliminação do carbono sob a forma de CO<sub>2</sub>, quebrando assim a cadeia carbônica. Compostos organometálicos são destruídos e os elementos são liberados na solução. O óleo lubrificante é uma amostra complexa pois apresenta grandes cadeias carbônicas, sendo constituído basicamente por cerca de 70 % de carbono e, além disso, apresenta uma elevada viscosidade que dificulta sua manipulação.<sup>12,24,53</sup>

Digestões de óleos lubrificantes em fornos de microondas com cavidade e frascos fechados são efetuadas geralmente com massas de no máximo 250 mg pois as reações de oxidação são violentas e liberam elevados volumes de gases gerados pela oxidação de componentes da amostra e pelos ácidos empregados. Massas maiores podem provocar perdas de amostra e ativar o sistema de alívio de pressão do frasco reacional, dependendo do tipo de frasco. Há a possibilidade de digestão com massas maiores quando se trabalha com fornos de microondas com frascos abertos, já que o sistema opera sob pressão ambiente.<sup>9</sup>

O procedimento de adição gradual e controlada de amostra ao reagente aquecido implementado com sucesso para amostras de óleo diesel e leite<sup>8-</sup><sup>10</sup> se mostrou eficiente pois possibilitou a redução do volume de ácido ou da mistura ácida e a digestão foi promovida com volumes maiores de amostra, quando

comparado aos procedimentos convencionais nos quais a amostra e a mistura ácida são adicionadas ao frasco reacional no início do procedimento, anteriormente ao aquecimento. A viscosidade do óleo lubrificante inviabilizou sua transferência para o frasco reacional utilizando o sistema do forno de microondas com bomba tipo seringa. Esse procedimento foi estudado com o auxílio de um sistema mecanizado para a adição gradual e controlada de alíquotas sobre o ácido aquecido em banho de areia e com as alíquotas encapsuladas sendo adicionadas sobre a mistura ácida aquecida em forno de microondas com radiação focalizada.

Deseja-se obter digeridos de óleo com baixa acidez, baixos teores de carbono residual e a partir da maior massa de amostra possível para se aperfeiçoar o poder de detecção.

## 5.2. Experimentos preliminares

Com os testes preliminares descritos no Capítulo 4 foi possível efetuar uma avaliação preliminar da quantidade da mistura ácida necessária para um determinado volume de óleo.

Assim, observou-se que para a digestão de 1 mL de óleo, volumes de 5 mL de  $\text{HNO}_3$  e 2 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  não eram suficientes. Isso foi observado quando o volume do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  foi adicionado antes ou depois das alíquotas de óleo (testes 1, 2 e 3). Quando o volume de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  foi aumentado de 2 para 5 mL e o volume da amostra reduzido pela metade ocorreu a formação de um resíduo sólido indicando que a amostra estava sendo carbonizada. Como a carbonização faz parte do processo, pôde-se concluir que um meio reacional mais agressivo seria necessário.

O teste seguinte foi efetuado com 10 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em ebulição para um volume de óleo de 300  $\mu\text{L}$  de óleo e obteve-se um digerido límpido e incolor. Posteriormente, tentou-se repetir o procedimento reduzindo-se o volume de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 10 mL para 5 mL e com melhor controle do tempo entre as adições. A adição de 3 alíquotas de 100  $\mu\text{L}$  de óleo foi efetuada em um tempo total de 3 min. No final do processo de digestão havia resíduos de óleo.

O ácido sulfúrico foi fundamental para a digestão do óleo utilizando aquecimento condutivo. Esse ácido apresenta maior ponto de ebulição ( $340^\circ\text{C}$ ) quando comparado com o ácido nítrico ( $120^\circ\text{C}$ ) propiciando uma digestão sob maiores temperaturas e gerando digeridos mais límpidos e incolores.

### 5.3. Sistema mecanizado para transferência de alíquotas de amostras

O sistema mecanizado consiste em um protótipo que tem a finalidade de transferir de forma controlada alíquotas de óleo lubrificante para o frasco reacional contendo o reagente aquecido visando melhores condições de segurança e maior controle do processo. A idéia inicial foi diminuir a atuação do analista em todas as etapas do processo.

Como a pipeta contendo o óleo é fixa em uma garra presa em um suporte universal o sistema contribuiu para a diminuição da ação do analista na etapa mais crítica do processo que é a adição do óleo sobre o ácido sulfúrico em ebulição. Usando o dispositivo construído, essa etapa pôde ser efetuada sem o envolvimento do analista.

Com esse sistema, também é possível adicionar pequenos volumes de óleo e ter um melhor controle do tempo entre uma adição e outra, uma vez que isso é programado no início do processo. Há um amostrador com saída para 10 tubos de vidro. Esses tubos podem ser preenchidos com diferentes amostras. Dessa forma, evitam-se efeitos de memória causados por interpenetração de amostras que ocorriam em sistemas com um único recipiente para armazenamento e transferência de alíquotas. Esse aspecto é crítico quando se trabalha com amostras viscosas.

O protótipo foi testado para adições de óleo lubrificante novo sobre o meio reacional aquecido e os digeridos obtidos foram avaliados com base na acidez e no teor de carbono residual (RCC).

#### 5.3.1. Medida da massa de óleo lubrificante

O tubo de vidro graduado manualmente foi preenchido com o óleo lubrificante novo e deveria garantir uma transferência quantitativa do óleo. A viscosidade do óleo influenciava esse processo pois à medida que o óleo escorria observava-se a formação de um filme nas paredes do tubo. Tentando-se contornar esse problema foi realizado o estudo da massa que efetivamente era transferida. Pesou-se a massa de óleo que efetivamente era transferida, corrigindo-se assim o efeito da formação do filme nas paredes do tubo de vidro.

Para se estabelecer a massa da amostra adicionada ao frasco reacional foi feito um estudo da transferência das alíquotas de óleo. Os dados obtidos estão apresentados na Tabela 5.1. Observa-se que pode-se efetuar com repetibilidade adições de pequenas alíquotas de óleo, embora o óleo lubrificante seja viscoso. Para as digestões realizadas com o sistema mecanizado foi selecionado uma massa correspondente a uma altura de coluna de 16 cm do tubo de vidro, ou seja,  $0,5573 \pm 0,0063$  g.

TABELA 5.1 – Estudo da repetibilidade da transferência da massa de óleo lubrificante pelo sistema mecanizado (n = 5).

Altura da coluna *(cm)	Massa (g)					Média e desvio padrão	Desvio padrão relativo (rsd %)	Intervalo de confiança a 95%
2	0,0667	0,0656	0,0739	0,0671	0,0686	$0,0684 \pm 0,0033$	4,78	$0,0684 \pm 0,0004$
4	0,1377	0,1385	0,1430	0,1398	-	$0,1398 \pm 0,0023$	1,69	$0,1398 \pm 0,0004$
6	0,2060	0,2103	0,2185	0,2096	0,2125	$0,2114 \pm 0,0046$	2,18	$0,2114 \pm 0,0006$
8	0,2760	0,2740	0,2891	0,2858	0,2775	$0,2805 \pm 0,0066$	2,35	$0,2805 \pm 0,0008$
10	0,3410	0,3496	0,3657	0,3507	0,3481	$0,3510 \pm 0,0090$	2,57	$0,3510 \pm 0,0111$
12	0,4189	0,4174	0,4294	0,4272	-	$0,4232 \pm 0,0060$	1,41	$0,4222 \pm 0,0010$
14	0,4822	0,4774	0,4952	0,4881	-	$0,4857 \pm 0,0077$	1,58	$0,4857 \pm 0,0123$
16	0,5570	0,5546	0,5678	0,5561	0,5511	$0,5573 \pm 0,0063$	1,13	$0,5573 \pm 0,0008$
18	0,6200	0,6297	0,6435	0,6291	-	$0,6306 \pm 0,0097$	1,54	$0,6306 \pm 0,0154$
20	0,6645	0,6579	0,6742	0,6766	0,6497	$0,6646 \pm 0,0112$	1,69	$0,6646 \pm 0,0139$

\* corresponde ao volume de óleo introduzido no tubo de vidro.

### 5.3.2. Considerações sobre o procedimento experimental: composição da solução digestora e agitação do frasco reacional

Um procedimento convencional para digestão de óleo lubrificante e óleo diesel em forno de microondas com radiação focalizada empregou um volume total de 19 mL de  $\text{HNO}_3$ , 10 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrados e 20 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para a digestão de 1 mL de óleo (aproximadamente 680 mg de óleo lubrificante).<sup>8,12</sup> A massa da amostra foi adicionada ao frasco de quartzo do forno de microondas contendo inicialmente 10 mL de  $\text{HNO}_3$  e 10 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  antes de ser submetida ao programa de aquecimento. O programa de aquecimento apresentou cinco etapas, sendo que um volume adicional de 2 mL de  $\text{HNO}_3$  foi adicionado nas etapas 1 e 2 e mais 5 mL de  $\text{HNO}_3$  na etapa 3. Na etapa 5 adicionou-se 20 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Todas as adições ao longo do programa foram realizadas com o dispositivo de adição de reagentes do forno de microondas (bomba tipo seringa). O digerido final foi diluído para 50 mL.

Visando otimizar o procedimento experimental baseado na adição da amostra ao reagente aquecido foi realizado um estudo para se digerir aproximadamente 600 mg de óleo com o auxílio do sistema mecanizado para transferência controlada das alíquotas de óleo. Com o uso do sistema para a digestão passou-se a ter maior controle sobre as adições, sendo que a massa total de amostra foi adicionada em 4 alíquotas com intervalos de 30 s entre as sucessivas adições. O digerido final foi diluído para 25 mL. Foram efetuados testes utilizando os seguintes ácidos concentrados ou misturas digestoras com ácidos concentrados em ebulição:

- 10 mL ou 15 mL de  $\text{HNO}_3$
- mistura contendo 5 mL  $\text{HNO}_3$  e 5 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- mistura contendo 5 mL  $\text{HNO}_3$  e 10 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- 10 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Os digeridos obtidos com os ácidos mencionados acima foram diluídos a 20 mL. Uma diluição posterior de 5x ou 10x foi necessária para a introdução no ICP OES.

Observou-se que com apenas ácido nítrico concentrado em ebulição (10 mL ou 15 mL) o óleo não foi completamente digerido. Com a mistura contendo 5 mL HNO<sub>3</sub> e 5 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o processo também não se mostrou eficiente pois foram observados resíduos de óleo no digerido. Um digerido sem resíduos de óleo, límpido porém ligeiramente amarelado, foi observado quando se utilizou uma mistura contendo 10 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 5 mL de HNO<sub>3</sub>. A coloração amarelada pode ser proveniente do ácido nítrico utilizado (vapores dissolvidos de NO<sub>2</sub> são castanhos) ou do carbono residual, embora encontrado em baixas concentrações (RCC 0,25 % m/m). Como um dos objetivos era o de reduzir o volume de ácido utilizado repetiu-se o procedimento com apenas 10 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e um digerido límpido e incolor foi obtido.

Embora a acidez final do digerido para a introdução no equipamento não tenha sido significativamente influenciada quando se utilizou a mistura ácida 10 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 5 mL de HNO<sub>3</sub> (acidez final do digerido 1,1 mol/L) ou quando apenas 10 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (acidez final do digerido 1,0 mol/L), optou-se por utilizar apenas 10 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> já que foram obtidos digeridos límpidos e incolores (RCC < 0,012% m/m) com menor volume de ácido.

O desempenho do procedimento utilizando apenas ácido sulfúrico foi coerente com o observado nos testes preliminares quando o sistema mecanizado não era ainda utilizado. Entretanto, foi observado que nem todos os digeridos obtidos com o ácido sulfúrico eram límpidos e incolores. Em alguns casos observaram-se resíduos de partículas sólidas pretas. Para que isso não ocorresse e o processo de digestão fosse melhor controlado foi necessário agitar manualmente o frasco reacional após a adição de cada alíquota de óleo.

Embora a agitação manual tenha aumentado a atuação do analista em algumas etapas do procedimento, observou-se a ocorrência de uma digestão mais eficiente quando o frasco foi agitado entre as adições pois os resíduos de carbono que ficam aderidos na parede do erlenmeyer são agitados e digeridos com mais facilidade. Os teores de carbono residual variaram de 0,12 a 0,22 % m/m quando os digeridos não foram agitados e < 0,012 % m/m quando agitados.

A agitação é um aspecto chave para a digestão do óleo com o sistema mecanizado e aumenta a periculosidade do procedimento quando efetuada pelo analista. Para aumentar a segurança do procedimento deverá ser implementada uma agitação mecânica.

Quando comparado ao procedimento convencional de digestão com forno de microondas com radiação focalizada observa-se que embora o protótipo ainda necessite aperfeiçoamento para aumentar a segurança do trabalho, o procedimento com melhor controle da transferência das alíquotas de óleo possibilitou a digestão de massas de amostras maiores empregando volumes menores de reagentes concentrados. Há uma menor contaminação devido ao menor volume de reagente utilizado, menor acidez do digerido, menor diluição e, conseqüentemente, melhora-se a capacidade de detecção.

### 5.3.3. Estudo dos fatores selecionados – Planejamento fatorial

Com o objetivo de avaliar o efeito das variáveis experimentais que são melhor controladas quando a digestão ocorre com as alíquotas transferidas usando o sistema mecanizado e comparar com os resultados discutidos no planejamento experimental para amostras de leite<sup>10</sup>, foi realizado um planejamento fatorial simples,  $2^2$  com um ponto central, para verificar qual o efeito do número de alíquotas e do intervalo de tempo entre as adições sobre a acidez do digerido e o teor de carbono residual. O número de alíquotas de óleo adicionada variou de 4 (nível inferior) a 8 (nível superior). As alíquotas foram adicionadas sobre o ácido aquecido com o tempo entre as adições variando de 30 s (nível inferior) a 90 s (nível superior). Esses níveis do planejamento fatorial  $2^2$  foram estabelecidos com base na observação experimental e estão apresentados na Tabela 4.2 do Procedimento Experimental. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.2.

TABELA 5.2 – Variáveis de resposta: acidez do digerido e teor de carbono residual (RCC) para os experimentos selecionados no planejamento fatorial  $2^2$  com as alíquotas de óleo adicionadas sobre o ácido aquecido com o auxílio do sistema mecanizado.

Experimento	Número de alíquotas	Tempo entre as adições	Acidez (mol/L)	RCC (%) m/m
1	-	-	0,904	< 0,012
2	-	+	0,778	< 0,012
3	+	-	0,832	0,14
4	+	+	0,763	< 0,012
5	0	0	0,928	< 0,012

A maioria dos resultados de carbono apresentados na Tabela 5.2 se encontra abaixo do limite de detecção do método, o que indica que a digestão foi eficiente para os níveis estabelecidos para as variáveis experimentais (fatores). Não foram observadas variações significativas também para a acidez dos digeridos. Esses resultados também podem ser visualizados com os gráficos de Pareto (Figuras 5.1 e 5.2), diagramas de superfície de resposta (Figuras 5.3 e 5.4) e gráfico de efeitos principais ( Figuras 5.5 e 5.6).

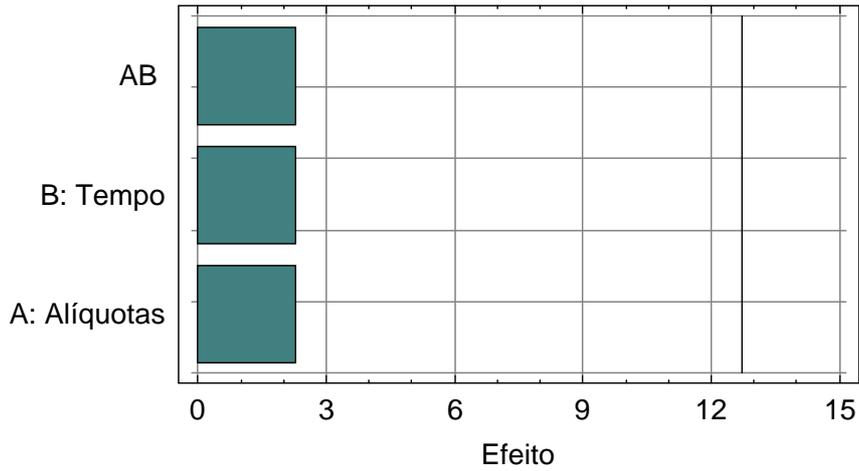


FIGURA 5.1 – Gráfico de Pareto – Influência dos fatores selecionados sobre o teor de carbono residual (RCC) dos digeridos obtidos com as alíquotas de óleo adicionadas com o sistema mecanizado.

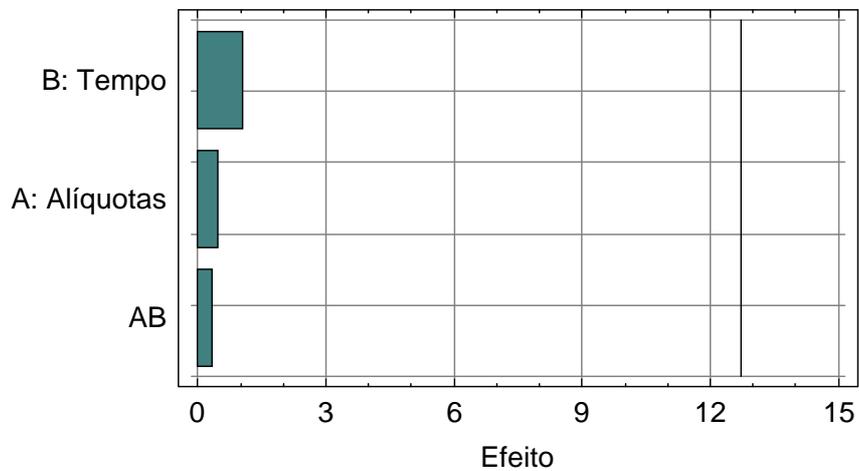


FIGURA 5.2 – Gráfico de Pareto – Influência dos fatores selecionados sobre a acidez dos digeridos obtidos com as alíquotas de óleo adicionadas com o sistema mecanizado.

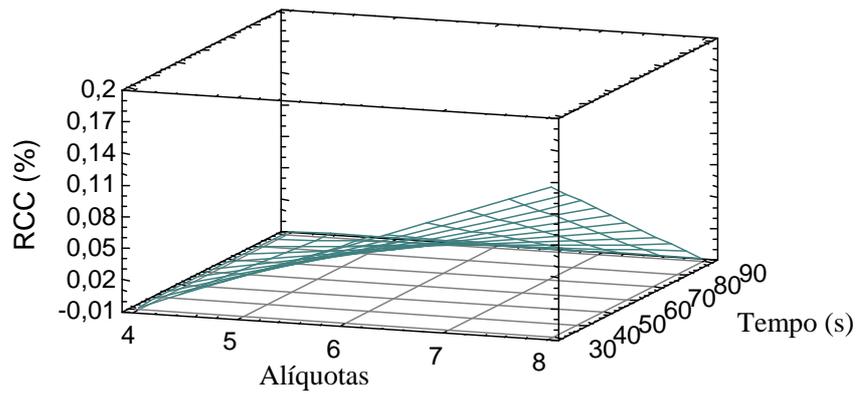


FIGURA 5.3 – Diagrama de superfície de resposta – Influência dos fatores selecionados sobre o teor de carbono residual (RCC) dos digeridos obtidos com as alíquotas de óleo adicionadas com o sistema mecanizado.

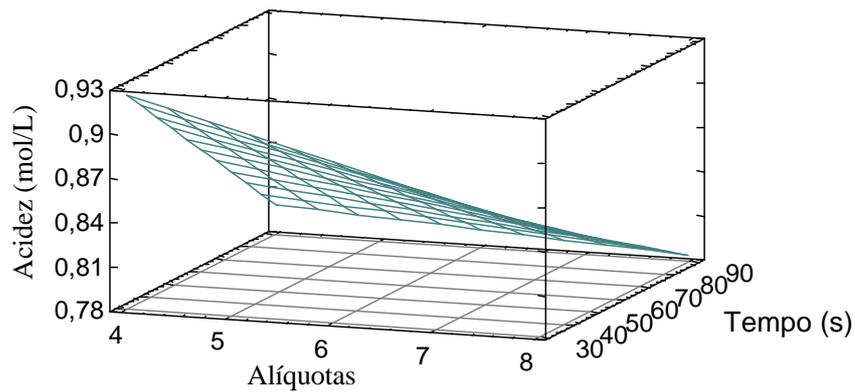


FIGURA 5.4 – Diagrama de superfície de resposta – Influência dos fatores selecionados sobre a acidez dos digeridos obtidos com as alíquotas de óleo adicionadas com o sistema mecanizado.

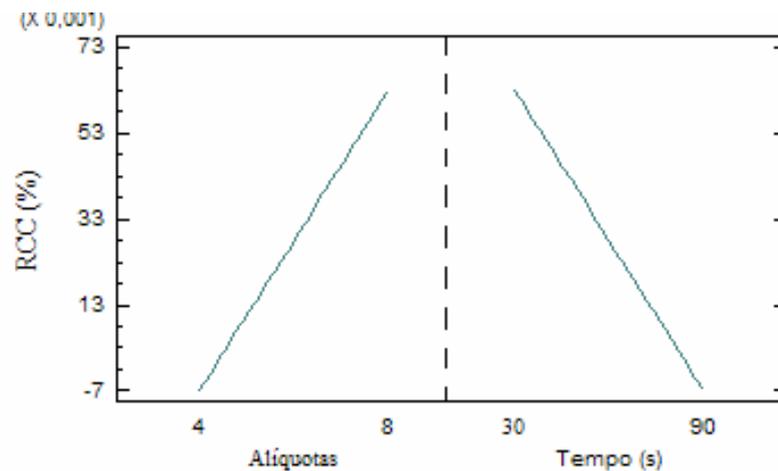


FIGURA 5.5 – Gráfico de efeitos principais – Influência dos fatores selecionados sobre o teor de carbono residual (RCC) dos digeridos obtidos com as alíquotas de óleo adicionadas com o sistema mecanizado.

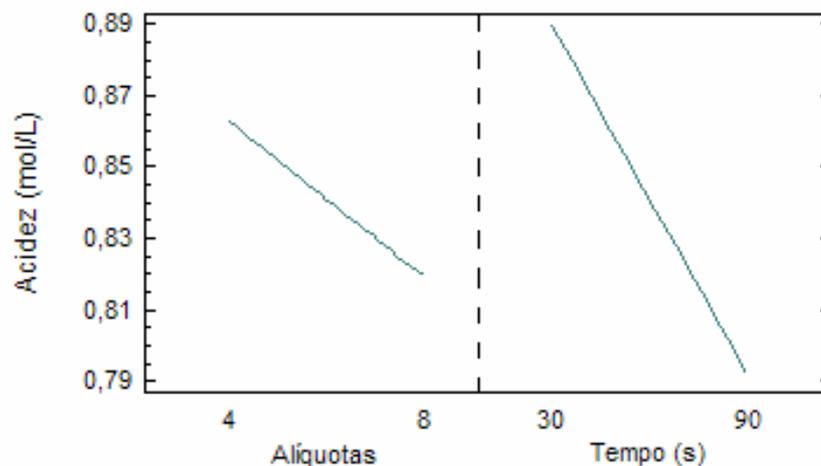


FIGURA 5.6 – Gráfico de efeitos principais – Influência dos fatores selecionados sobre a acidez dos digeridos obtidos com as alíquotas de óleo adicionadas com o sistema mecanizado.

Segundo o gráfico de Pareto das Figuras 5.1 e 5.2 pode-se observar que as variáveis escolhidas não exerceram influência significativa na digestão do óleo lubrificante para o intervalo escolhido. A alteração dos níveis selecionados para o planejamento não foi possível com base na observação experimental. Um tempo entre as adições maior que 90 s ou aproximadamente 600 mg de óleo adicionado em mais de 8 alíquotas não geravam digeridos límpidos, uma grande quantidade de

resíduo de carvão ficava aderido às paredes do erlenmeyer e sua remoção não ocorria com facilidade.

Esperava-se que o número de alíquotas adicionadas influenciasse significativamente o teor de carbono residual do digerido como apresentado na literatura para as amostras de leite.<sup>10</sup> Provavelmente esse comportamento não ocorreu pois as adições das alíquotas de óleo foram efetuadas em um meio reacional drástico mantido sob altas temperaturas (340 °C), enquanto que para leite a temperatura máxima atingida foi de 170 °C

Embora os gráficos de Pareto não apresentem variações significativas para os níveis escolhidos, avaliando-se os diagramas de superfície e os gráficos de efeitos principais pode-se ter uma idéia do efeito dos fatores selecionados para o planejamento.

Com o diagrama de superfície que avalia a acidez do digerido pode-se observar que a acidez tende a diminuir à medida que maiores tempos de digestão e maior número de alíquotas são empregados. O gráfico de efeitos principais confirma que a acidez diminuiu à medida que o número de alíquotas e o tempo entre as adições aumentaram. Esses resultados refletem o comportamento esperado. Como as alíquotas foram adicionadas gradualmente e controladamente sobre o ácido aquecido, a digestão parcial da alíquota 1 foi mais efetiva antes da digestão da alíquota 2 e assim sucessivamente. Além disso, havia maior tempo para que a digestão ocorresse. Com maior tempo de aquecimento, o ácido atuou mais intensamente sobre a amostra e a concentração remanescente foi evaporada.

Avaliando-se o diagrama de superfície para o teor de carbono residual pode-se observar que menores teores de carbono residual foram encontrados quando as digestões foram efetuadas diminuindo-se o número de alíquotas adicionadas e aumentando-se o tempo entre as adições. Esse comportamento também pode ser visualizado com o gráfico de efeitos principais. Observa-se também que o teor de carbono residual diminuiu quando menor número de alíquotas foram adicionadas e diminuiu também à medida que o intervalo de tempo entre as adições aumentou. O efeito do número de alíquotas não reflete o comportamento esperado sobre o teor de carbono residual. Provavelmente, as condições drásticas do meio reacional tenham minimizado os efeitos que o número de alíquotas pudesse exercer sobre o processo.

#### 5.4. Adição de amostra ao ácido aquecido em forno de microondas com radiação focalizada

A adição de amostra ao reagente aquecido foi realizada com sucesso para amostras de óleo diesel e leite utilizando-se o forno de radiação microondas com radiação focalizada.<sup>8-10</sup> Essas amostras puderam ser transferidas com o sistema de bomba tipo seringa do forno. Há um pistão inserido em um cilindro graduado que é responsável pela transferência da amostra e dos reagentes ao longo do programa de aquecimento. Como o óleo lubrificante é uma amostra viscosa esse sistema de transferência não pôde ser utilizado. Para que as digestões pudessem ser efetuadas também com o aquecimento promovido pela radiação microondas o óleo lubrificante foi encapsulado.

Considerando-se que um trabalho prévio demonstrou uma distribuição irregular de radiação microondas entre as cavidades do forno<sup>52</sup>, um estudo inicial foi realizado avaliando-se a potência efetivamente incidente em cada cavidade.

##### 5.4.1. Avaliação da potência incidente

Como os experimentos foram efetuados individualmente para possibilitar um acompanhamento mais detalhado dos eventos durante a digestão, os resultados da potência incidente em cada cavidade do forno de microondas foram avaliados separadamente e são apresentados na Tabela 5.3.

As cavidades 1 e 6 não foram testadas pois estavam desativadas devido à problemas com os sensores de temperatura.

TABELA 5.3 – Potência incidente nas cavidades do forno de microondas com radiação focalizada quando o aquecimento foi realizado individualmente em cada cavidade .

Cavidade	Potência efetiva (W)
2	174,4 ± 4,4
3	161,2 ± 4,5
4	161,2 ± 4,1
5	172,1 ± 2,4

Observa-se que não ocorreu variação significativa na distribuição da radiação microondas quando o aquecimento da água foi feito em diferentes cavidades do forno individualmente. Com base nesses resultados, as cavidades escolhidas para as digestões do óleo foram as cavidades 2 e 5. As digestões foram realizadas em apenas uma cavidade do forno para melhor acompanhamento da digestão.

#### 5.4.2. Estudo dos fatores selecionados para a digestão de óleo encapsulado em forno de microondas com radiação focalizada – Planejamento fatorial

Com o objetivo de estudar o comportamento das variáveis experimentais que podem ser facilmente controladas quando a digestão ocorre com as alíquotas de óleo encapsuladas sendo gradualmente adicionadas sobre o ácido aquecido no forno de microondas com radiação focalizada e comparar com os resultados discutidos no planejamento experimental para amostras de leite<sup>10</sup> foi realizado um planejamento fatorial,  $2^3$  com triplicata do ponto central, para se verificar se há variação da acidez do digerido e do teor de carbono residual quando se alteram a massa de amostra, o número de alíquotas e a temperatura das adições.

A massa da amostra variou de 200 mg (nível inferior) a 600 mg (nível superior). Essa massa de óleo foi adicionada sobre o ácido aquecido em 1 cápsula gelatinosa (nível inferior) ou 3 cápsulas gelatinosas (nível superior) em temperaturas variando de 130 °C (nível inferior) ou 150 °C (nível superior). Esses níveis do planejamento fatorial  $2^3$  foram estabelecidos com base na observação experimental e estão apresentados na Tabela 4.4 do Procedimento Experimental. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.4.

TABELA 5.4 - Acidez do digerido e teor de carbono residual (RCC) para os experimentos selecionados no planejamento fatorial  $2^3$  com as alíquotas de óleo adicionadas sobre o ácido aquecido com o auxílio do forno de microondas com radiação focalizada.

Experimento	Massa	Alíquotas	Temperatura	Acidez (mol/L)	RCC (%) m/v
1	+	+	+	0,720	2,62
2	+	+	-	1,09	2,26
3	+	-	+	0,550	2,49
4	+	-	-	1,07	2,45
5	-	+	+	0,970	0,68
6	-	+	-	1,22	2,37
7	-	-	+	1,16	2,77
8	-	-	-	1,24	2,69
9	0	0	0	1,13	2,14
10	0	0	0	1,17	2,32
11	0	0	0	1,16	3,07

Esses resultados também podem ser visualizados com os gráficos de Pareto (Figuras 5.7 e 5.8), diagramas de superfície de resposta (Figuras 5.9 e 5.10) e gráficos de efeitos principais (Figuras 5.11 e 5.12).

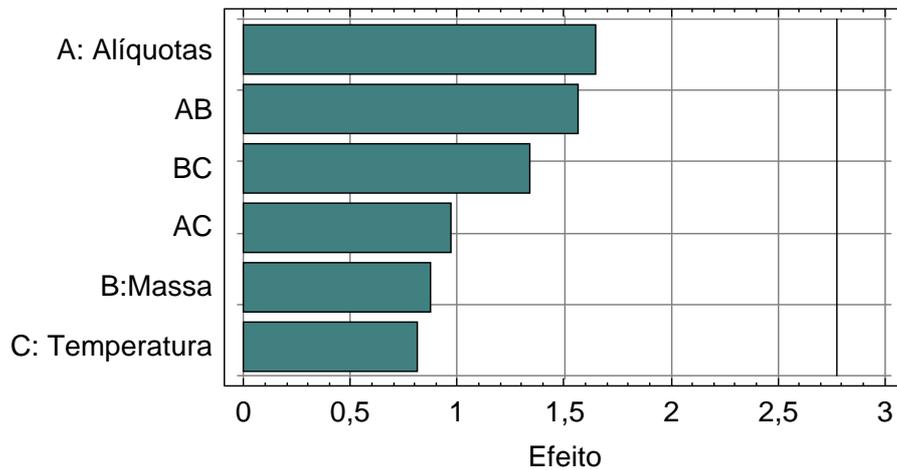


FIGURA 5.7 – Gráfico de Pareto – Influência dos fatores selecionados sobre o teor de carbono residual (RCC) dos digeridos obtidos com as alíquotas de óleo encapsuladas adicionadas sobre o ácido aquecido com o forno de microondas com radiação focalizada.

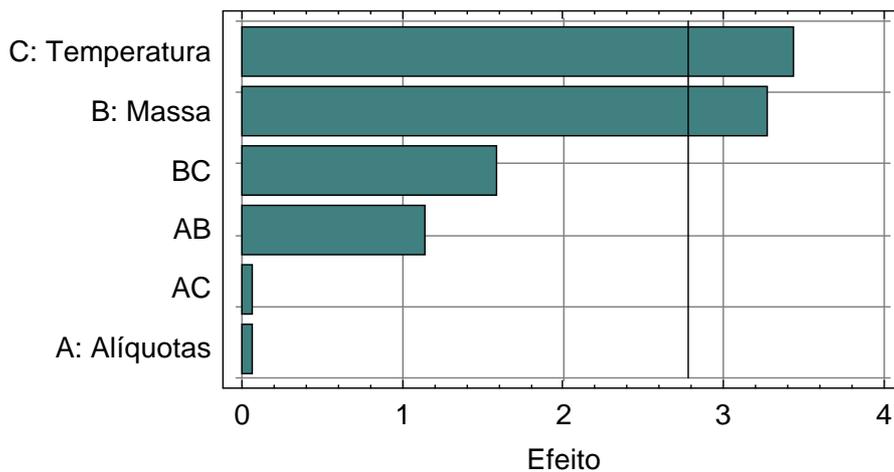


FIGURA 5.8 – Gráfico de Pareto – Influência dos fatores selecionados sobre a acidez dos digeridos obtidos com as alíquotas de óleo encapsuladas adicionadas sobre o ácido aquecido com o forno de microondas com radiação focalizada.

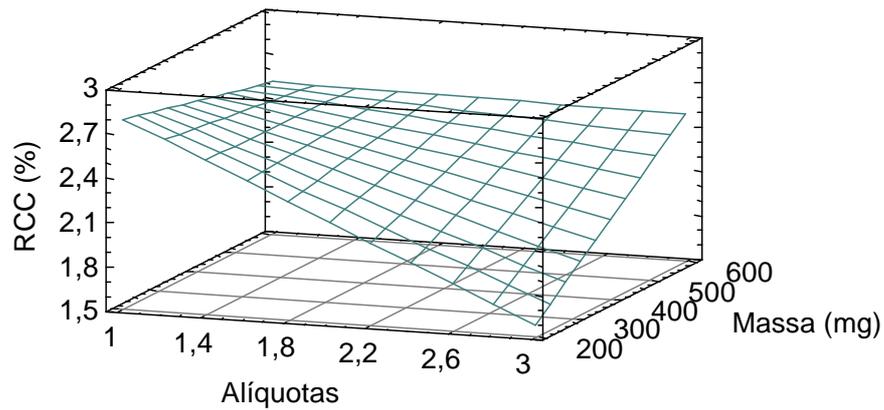


FIGURA 5.9 – Diagrama de superfície de resposta – Influência dos fatores selecionados sobre o teor de carbono residual (RCC) dos digeridos obtidos com as alíquotas de óleo encapsuladas adicionadas sobre o ácido aquecido com o forno de microondas com radiação focalizada.

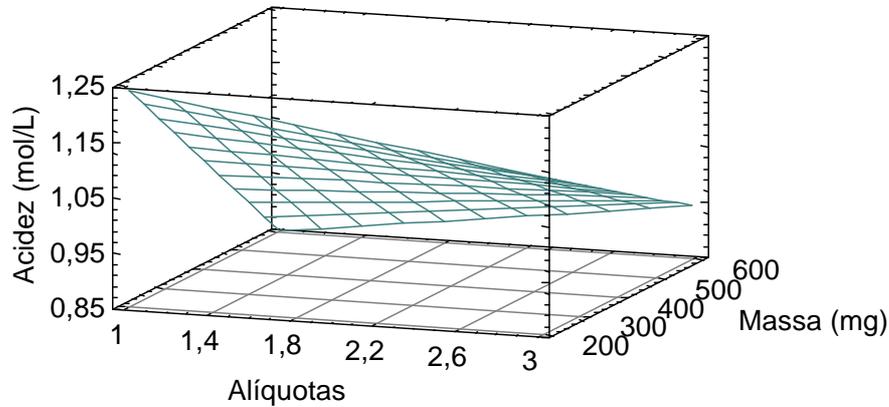


FIGURA 5.10 – Diagrama de superfície de resposta – Influência dos fatores selecionados sobre a acidez dos digeridos obtidos com as alíquotas de óleo encapsuladas adicionadas sobre o ácido aquecido com o forno de microondas com radiação focalizada.

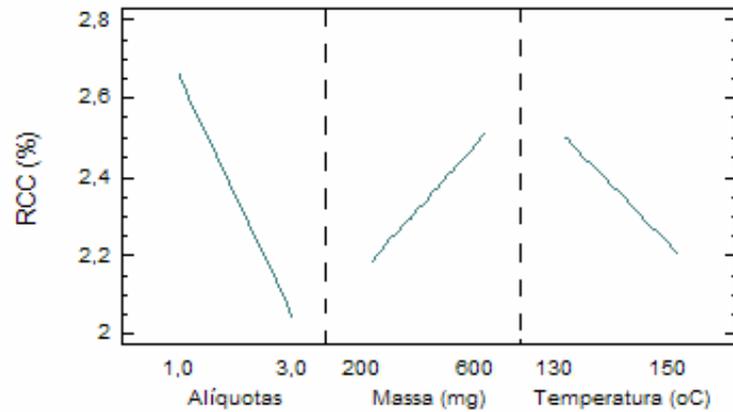


FIGURA 5.11 – Gráfico de efeitos principais – Influência dos fatores selecionados sobre o teor de carbono residual (RCC) dos digeridos obtidos com as alíquotas de óleo adicionadas sobre o ácido aquecido com o forno de microondas com radiação focalizada.

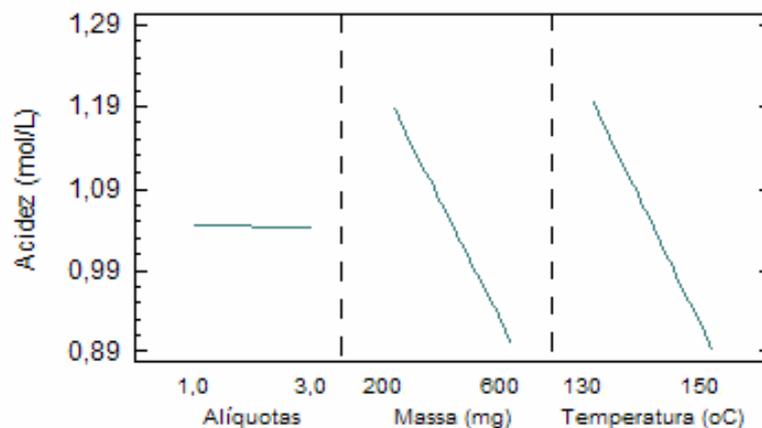


FIGURA 5.12 – Gráfico de efeitos principais – Influência dos fatores selecionados sobre a acidez dos digeridos obtidos com as alíquotas de óleo adicionadas sobre o ácido aquecido com o forno de microondas com radiação focalizada.

O gráfico de Pareto que avalia o teor de carbono residual não indicou efeitos significativos dos fatores selecionados para os níveis escolhidos. O digerido apresentou baixos teores de carbono residual e os resultados não foram influenciados pelas variáveis experimentais selecionadas nos níveis estudados. Antes da seleção dos níveis do planejamento tentou-se digerir o óleo com maiores

temperaturas, maior número de alíquotas e maior massa de amostra. Com base em observações experimentais esses níveis não foram selecionados pois uma maior temperatura, maior número de alíquotas e maior massa adicionada gerava grande quantidade de resíduos de amostra carbonizada que ficavam aderidos nas paredes do frasco do forno de microondas e sua remoção não ocorria com facilidade.

Avaliando-se o gráfico de Pareto para a acidez do digerido observa-se que a acidez foi influenciada significativamente pela temperatura do meio reacional e pela massa de amostra. Esse comportamento é esperado pois o ácido é mais consumido quando maiores massas de amostra são digeridas sob maiores temperaturas.

Com o diagrama de superfície de resposta que avalia a acidez do digerido pode-se observar que a acidez diminuiu à medida que aumentou a massa de óleo digerida. O número de alíquotas não apresentou variação significativa e esse comportamento também pode ser observado quando se avalia o gráfico de efeitos principais para acidez (Figura 5.12).

O gráfico de efeitos principais confirma que a acidez diminuiu com o aumento da massa da amostra e da temperatura do meio reacional. O número de alíquotas não causou variações significativas sobre a acidez do digerido.

Observa-se também no diagrama de superfície de resposta e no gráfico de efeitos principais que o teor de carbono residual diminuiu com maior número de alíquotas adicionadas, maior temperatura do meio reacional e com menores massas de amostra digeridas. Esse comportamento é esperado pois menores massas implicam em menor quantidade de carbono adicionado; maior temperatura implica em condições mais drásticas para que a digestão ocorra (maior energia é fornecida para o rompimento das ligações orgânicas) e maior número de alíquotas implica em um maior tempo para a atuação do ácido (o intervalo de tempo entre as adições foi de 1 min) e, além disso, a digestão parcial da alíquota 1 é mais efetiva antes da adição da alíquota 2, e a digestão parcial da alíquota 2 é mais efetiva antes da adição da alíquota 3.

### 5.4.3. Óleo lubrificante encapsulado

A encapsulação do óleo lubrificante possibilitou solucionar o problema da viscosidade do óleo lubrificante para que as alíquotas pudessem ser adicionadas sobre o ácido aquecido no forno de microondas com radiação focalizada. Adicionando-se o óleo encapsulado observou-se um digerido límpido e incolor, que apresentou baixos valores de acidez e teor de carbono residual. O aspecto típico de um digerido é apresentado na Figura 5.13.



FIGURA 5.13 – Digerido obtido com o procedimento de adição de óleo encapsulado sobre a mistura ácida aquecida no forno de microondas com radiação focalizada.

### 5.5. Análise elementar dos digeridos

As adições das alíquotas de óleo foram realizadas com 2 tipos de cápsulas comercialmente disponíveis e denominadas cápsulas gelatinosas incolores 00 e 01. A cápsula 00 possui maior tamanho e capacidade para aproximadamente 700 mg de óleo lubrificante e a cápsula gelatinosa incolor 01 se caracteriza por menor tamanho e capacidade para aproximadamente 400 mg de óleo lubrificante.

O branco analítico foi determinado visando avaliar se havia influência das cápsulas gelatinosas na determinação elementar. Foi realizada a

digestão adicionando-se 1 cápsula 00 vazia e 1, 2 e 3 cápsulas 01 vazias sobre a mistura ácida aquecida. Os resultados e a correlação entre os pontos estão apresentados na Tabela 5.7, e na Figura 5.14; os limites de detecção para os demais elementos investigados são apresentados na Tabela 5.8. Com exceção de Ca e Mg, todos os demais elementos não estavam presentes nos brancos analíticos em teores superiores aos limites de detecção.

TABELA 5.5. Teores de Ca e Mg nas cápsulas gelatinosas.

Adições	Ca ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Mg ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
1 cápsula 00	1,07	0,177
1 cápsula 01	1,22	0,345
2 cápsulas 01	3,64	0,761
3 cápsulas 01	5,27	1,08

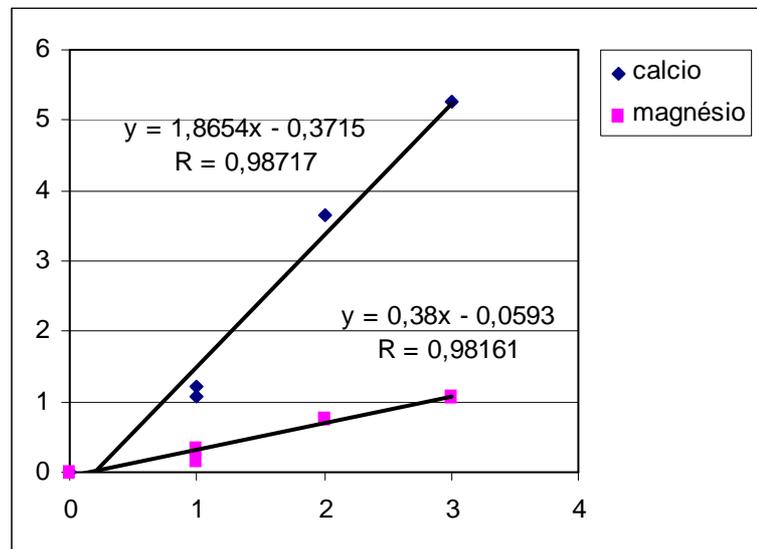


FIGURA 5.14. Teores de Ca e Mg nas cápsulas gelatinosas - gráfico de correlação.

TABELA 5.6. Limites de detecção (LOD) para os elementos determinados por ICP OES com visão axial.

Elementos	LOD ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Elementos	LOD ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
Al	0,027	Pb	0,009
Ca	0,002	Si	0,001
Cr	0,258	Sn	0,321
Cu	0,001	Sr	0,031
Fe	0,005	V	0,001
Mg	0,009	W	0,015
Ni	0,004	Zn	0,008
P	0,0084		

Observou-se apenas baixas concentrações de Ca e Mg nas cápsulas gelatinosas quando comparado aos teores encontrados nos óleos lubrificantes novos e usados apresentados nas Tabelas 5.7 e 5.8.

TABELA 5.7. Elementos encontrados no óleo lubrificante de mesma marca quando novo (A) e quando usado no mesmo carro à gasolina que percorreu 800 (A1) e 2875 km (A2), (média  $\pm$  desvio padrão, n = 3).

<i>Elementos</i>	A ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	A1 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	A2 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
Al	4,7 $\pm$ 0,4	7,7 $\pm$ 0,3	20,0 $\pm$ 2,9
Ca	140,8 $\pm$ 16,0	118,1 $\pm$ 8,2	117,8 $\pm$ 19,3
Cu	< 0,003	1,6 $\pm$ 0,1	7,2 $\pm$ 0,4
Fe	4,7 $\pm$ 0,5	37,5 $\pm$ 8,8	88,9 $\pm$ 3,0
Mg	1026,3 $\pm$ 28,4	767,1 $\pm$ 18,0	842,9 $\pm$ 11,3
Ni	< 0,004	< 0,004	< 0,004
P	916,2 $\pm$ 24,4	981,4 $\pm$ 24,1	922,7 $\pm$ 9,9
Pb	< 0,009	< 0,009	< 0,009
Si	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Sn	< 0,321	< 0,321	< 0,321
Sr	< 0,031	< 0,031	< 0,031
V	< 0,001	< 0,001	< 0,001
W	< 0,015	< 0,015	< 0,015
Zn	869,9 $\pm$ 29,9	606,6 $\pm$ 7,3	740,8 $\pm$ 3,7

TABELA 5.8 - Resultados dos elementos encontrados em diferentes óleos usados de diferentes postos de gasolina da região (média  $\pm$  desvio padrão,  $n = 3$ ).

<i>Elementos</i>	B ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	C ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	D ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
Al	14,2 $\pm$ 2,8	10,1 $\pm$ 1,0	25,9 $\pm$ 1,4
Ca	3687,9 $\pm$ 98,9	938,8 $\pm$ 11,4	499,8 $\pm$ 24,2
Cu	95,1 $\pm$ 1,8	8,7 $\pm$ 1,0	26,3 $\pm$ 0,7
Fe	99,0 $\pm$ 3,8	110,2 $\pm$ 16,4	142,8 $\pm$ 9,2
Mg	42,8 $\pm$ 3,7	899,5 $\pm$ 4,6	845,9 $\pm$ 8,6
Ni	< 0,004	< 0,004	< 0,004
P	1341,7 $\pm$ 45,8	1021,7 $\pm$ 27,6	1043,0 $\pm$ 14,7
Pb	< 0,009	< 0,009	< 0,009
Si	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Sn	< 0,321	< 0,321	< 0,321
Sr	< 0,031	< 0,031	< 0,031
V	< 0,001	< 0,001	< 0,001
W	< 0,015	< 0,015	< 0,015
Zn	1199,8 $\pm$ 27,6	874,8 $\pm$ 23,1	1013,8 $\pm$ 9,1

Observa-se um aumento das concentrações de Al, Cu e Fe com o aumento da distância percorrida pelo automóvel. Esses elementos são provenientes do desgaste de peças mecânicas que estão em contacto com o óleo. A distância máxima avaliada, 2875 km, não foi suficiente para modificar a maioria dos elementos que são adicionados ao óleo novo provavelmente na forma de aditivos no processo de fabricação. Não há grande alteração nos teores de Ca, P e Zn, quando se compara os teores encontrados no óleo novo com os encontrados no óleo usado de mesma marca (TABELA 5.7). Pôde-se observar uma diminuição no teor de Mg provavelmente devido ao processo de lubrificação.

Para diferentes tipos de óleos usados observaram-se maiores quantidades dos elementos provenientes de aditivos como Ca, P e Zn. Magnésio também foi encontrado em menores concentrações quando comparado ao óleo lubrificante novo. Teores de Al, Cu e Fe podem variar com a distância percorrida, com o uso do filtro de óleo do carro e com o desgaste das partes metálicas do automóvel.

Cálcio, Mg, P e Zn foram determinados no material de referência certificado NIST SRM 1848 pois apenas esses elementos têm teores certificados. Os teores determinados para o material de referência estão apresentados na Tabela 5.9

e foram concordantes com um nível de confiança de 95% quando o teste t de student foi aplicado.

TABELA 5.9 - Resultados dos elementos encontrados no material de referência certificado NIST SRM 1848 (média  $\pm$  desvio padrão, n = 3).

Elemento	Certificado (% m/m)	Determinado (% m/m)
Ca	0,359 $\pm$ 0,011	0,327 $\pm$ 0,010
Mg	0,821 $\pm$ 0,038	0,844 $\pm$ 0,038
P	0,788 $\pm$ 0,028	0,781 $\pm$ 0,026
Zn	0,873 $\pm$ 0,022	0,715 $\pm$ 0,084

Esses resultados destacam a viabilidade do procedimento desenvolvido. Comparativamente a um procedimento convencional<sup>8,12</sup>, observa-se uma redução de 65,5% no volume de ácidos para a digestão da mesma massa de amostra (600 mg). A eficiência do processo de digestão também é atestada pelos baixos teores de carbono residual (< 2,17% m/m) e baixa acidez do digerido (< 1,0 mol/L).

*CONCLUSÕES*

## 6. CONCLUSÕES

Considerando a inviabilidade de se empregar o sistema original com bomba tipo seringa do forno de microondas com radiação focalizada para a transferência gradual e controlada de óleo lubrificante devido à viscosidade, dois procedimentos alternativos foram avaliados: um procedimento baseado na adição de amostras com o auxílio de um sistema mecanizado e outro baseado na adição de óleo encapsulado sobre o ácido aquecido por radiação microondas em um sistema focalizado.

Ambos os procedimentos possibilitaram a adição gradual e controlada de alíquotas de óleo lubrificante sobre o ácido aquecido eliminando a limitação causada pela viscosidade do óleo. Cerca de 600 mg de óleo foi digerido com volumes reduzidos de ácidos quando comparado ao procedimento convencional geralmente utilizado para óleo lubrificante e óleo diesel. Os digeridos obtidos apresentaram baixa acidez e baixos teores de carbono residual, pontos chave para uma digestão ser considerada eficiente. A determinação elementar por ICP OES pôde ser efetuada a partir das condições normais de operação para digeridos em meio aquoso, não foi necessário o uso acessórios especiais para a introdução de solvente orgânico ou a introdução de oxigênio gasoso. As soluções de referência puderam ser preparadas em meio aquoso com sais inorgânicos.

O protótipo do sistema mecanizado para a adição gradual e controlada de alíquotas apresentou vantagens como:

- possibilitou a adição gradual e controlada de alíquotas com boa repetibilidade quando foram adicionadas diferentes massas de óleo;
- diminuiu a atuação do analista na etapa mais crítica da digestão, quando o óleo é adicionado sobre o ácido sulfúrico em ebulição;
- problemas relacionados ao efeito de memória foram eliminados pois não ocorre contaminação entre amostras. Como até 10 tubos de vidro podem ser preenchidos com óleo há a possibilidade de digestão de até 10 amostras diferentes.

Alguns aspectos do sistema mecanizado ainda precisam ser aperfeiçoados para aumentar a segurança do processo, embora nenhum acidente tenha ocorrido. Etapas como a agitação entre as adições das alíquotas de óleo e a

adição do peróxido de hidrogênio também devem ser mecanizadas em trabalhos futuros.

A estratégia de encapsular o óleo para que as alíquotas pudessem ser adicionadas sobre o ácido aquecido no forno de microondas com radiação focalizada também foi eficiente. O branco analítico não indicou significativa contaminação. Apenas baixas concentrações de Ca e Mg foram determinadas nas cápsulas gelatinosas.

Observaram-se menores valores de carbono residual quando as alíquotas foram adicionadas com o sistema mecanizado sobre o ácido sulfúrico em ebulição, provavelmente porque a digestão ocorreu sob maior temperatura (aproximadamente 340 °C) quando comparado ao procedimento com o ácido aquecido no forno de microondas com radiação focalizada (até 180 °C). O procedimento de adição de óleo encapsulado também apresentou baixos teores de carbono residual, o analista pode controlar a temperatura e a adição de reagentes ao longo do programa de aquecimento e, além dessas facilidades, há vantagens com relação à segurança. O forno de microondas foi desenvolvido considerando a segurança da digestão. Há uma tela metálica interna de proteção para evitar o vazamento de radiação microondas, barreiras poliméricas posicionadas à frente dos frascos digestores e sensores de infravermelho que cancelam o ensaio caso ocorram elevações não programadas de temperatura.

O procedimento de adição de amostras ao ácido aquecido também foi viável para óleo lubrificante e apresentou as vantagens anteriormente discutidas aplicando-se as estratégias utilizadas. Nesta fase do trabalho, por questões de segurança, recomenda-se a digestão de óleo lubrificante com as alíquotas sendo encapsuladas e o reagente aquecido em forno de microondas com radiação focalizada. Porém, o protótipo do sistema mecanizado, quando aperfeiçoado, será uma alternativa eficiente quando o forno com radiação microondas não estiver disponível.

*REFERÊNCIAS  
BIBLIOGRÁFICAS*

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. LORD III, C.J. Determination of trace metals in crude oil by inductively coupled plasma mass spectrometry with microemulsion sample introduction. **Anal. Chem.**, v. 63, p. 1594-1599, 1991.
2. CREE, M. Radially viewed simultaneous ICP-OES, the complete solution for wear metals analysis for heavy equipment and transport companies. In: **WORKSHOP INTERNACIONAL DE ESPECTROSCOPIA ATÔMICA (VARIAN)**, São Paulo, 2004.
3. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **D.4951-89**: Standard Test Method for Determination of Additive Elements in Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. 1989. p. 730-732.
4. PETRÓLEO E DERIVADOS. 2004. Disponível em: <www.anp.gov.br> Acesso em 03.11.2004.
5. ABU-SAMRA, A.; MORRIS, J.S.; KOIRTYOHANN, S. R. Wet ashing of some biological samples in a microwave oven. **Anal. Chem.**, v. 47, n. 8, p. 1475-1477, 1975.
6. KINGSTON, H. M; HASWELL, S. (Eds.) **Introduction to microwave sample preparation: theory and practice**. Washington: ACS Professional Reference Book, 1988.
7. OLIVEIRA, E. Sample preparation for atomic spectroscopy: evolution and future trends. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 14, n. 2, p. 174-182, 2003.
8. NÓBREGA, J.A.; COSTA, L. M.; SANTOS, D.M. Preparo de amostras usando forno de microondas com radiação focalizada. **Analytica**, n. 1, p. 32-37, 2002.
9. NÓBREGA, J.A. et al. Focused-microwave-assisted strategies for sample preparation. **Spectrochim. Acta**, v. 57B, p. 1855-1876, 2002.
10. SANTOS, D.M. et al. A new procedure for bovine milk digestion in focused microwave oven: gradual sample addition to pre-heated acid. **Talanta**, v. 65, n. 2, p. 505-510, 2005.
11. SHREVE, R.N.; BRINK JR, J. A. **Indústria de processos químicos**. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1980.
12. COSTA, L.M. **Digestão de aluminas e óleos em forno de microondas com cavidade e com radiação focalizada**. 2003. 157 f. Tese (Doutorado em Química) –

Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.

13. BINGS, N. Direct determination of metals in lubricating oils by laser ablation coupled to inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry. **J. Anal. At. Spectrom.**, v. 17, p. 759-767, 2002.

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

15. ZIEBA-PALUS, J.; KOSCIELNIAK, P. An analysis of the similarity of motor oils on the basis of their elemental composition. **Forensis Sci. Int.**, v. 112, p. 81-90, 2000.

16. TURUNEN, M. et. al. Determination of trace elements in heavy oil samples by graphite furnace and cold vapour atomic absorption spectrometry after acid digestion. **Anal. Chim. Acta**, v.311, p. 85-89, 1995.

17. WANG, T.; JIA, X.; WU, J. Direct determination of metals in organics by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry in aqueous matrices. **J. Pharm. Biomed. Anal.**, v. 33, p. 639-646, 2003.

18. EVANS, S. J; KLUEPPEL, R. J. Analysis of oil with inductively coupled plasma: total process automation. **Spectrochim. Acta**, v. 40B, p. 49-55, 1985.

19. MERRYFIELD, R. N.; LOYD, C. R. Simultaneous determination of metals in oil by inductively coupled plasma emission spectrometry . **Anal. Chem.**, v. 51, n. 12, p. 1965-1968, 1979.

20. BARRET, P.; PRUSZKOWSKA, E. Use of organic solvents for inductively coupled plasma analyses. **Anal. Chem.**, v. 56, p. 1927-1930, 1984.

21. GINÉ, M. F. R. **Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente, (ICP AES)**. Piracicaba: Cena/USP, 1998.

22. TODOLÍ, J.L.; MERMET, J.M. Acid interferences in atomic spectrometry: analyte signal effects and subsequent reduction. **Spectrochim. Acta**, v.54B, p. 895-929, 1999.

23. PERRY R. H.; GREEN D. **Perry's chemical handbook**. 6. ed. Nova York, EUA: Mc Graw-Hill, 1984.

24. WORKSHOP sobre preparo de amostras 3, São Carlos, 2000.

25. GORSUCH, T.T. **The destruction of organic matter**. Oxford: Pergamon Press, 1970.

26. BETTINELLI, M. et al. Determination of trace elements in fuel oils by inductively coupled plasma mass spectrometry after acid mineralization of the sample in a microwave oven. **J. Anal. At. Spectrom.**, v. 10, p. 555-560,1995.
27. DUYCK, C. et al. Trace element determination in crude oil and its fraction by inductively coupled plasma mass spectrometry using ultrasonic nebulization of toluene solutions. **Spectrochim. Acta**, v. 57B, p. 1979-1990,2002.
- 28 THE MERCK Index. 12. ed. Whithouse Station NJ; Merck & CO., 1996.
29. MURILLO, M.; CARRIÓN N.; CHIRINOS, J. Determination of sulfur in crude oils and related materials with a Parr bomb digestion method and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **J. Anal. At. Spectrom.**, v. 8, p.493-495, 1993.
30. BOORN, A. W.; BROWNER, R. F. Effects of organic solvents in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Anal. Chem.**, v. 54, p. 1402-1410,1982.
31. BOTTO, R.I. Applications of ultrasonic nebulization in the analysis of petroleum and petrochemicals by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **J. Anal. At. Spectrom.**, v. 8, p. 51-57, 1993.
32. NHAM, T, T.; BOMBELKA, R. M. Determination of metals in lubricating oil by ICP-AES. **ICP-AES Instruments at work**, v. 2, p. 1-5, 1991.
33. BROWN, R. J. Determination of trace metals in petroleum and petroleum products using an inductively coupled plasma optical emission spectrometer. **Spectrochim. Acta**, v. 38B, p. 283-289, 1983.
34. JOHNSON, D. Determination of metals in oil by ICP-AES. **ICP-AES Instruments at work**, v.13, p. 1-3, 1993.
35. HILLIGOSS, D.; O'LEAR, D. Analysis of wear metals and additive package elements in new and used oil using the optima 4300 DV ICP-OES. **At. Spectrosc.**, v. 22, n. 2, p. 276-279, 2001.
36. BRENNER, I. B.; ZANDER, A.; SHKOLNIK, J. Determination of V, Ni, and Fe in crude oils and bitumen using sequential ICP-AES and scandium as an internal standard. **ICP-AES Instruments at work**, v.17, p. 1-6, 1994.
37. JANSEN, E.B.M.; KNIPSCHEER, J.H.; NAGTEGAAL, M. Rapid and accurate element determination in lubricating oils using inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **J. Anal. At. Spectrom.**, v. 7, p. 127-130, 1992.

38. SABA, C. S.; RHINE, W. E. Efficiencies of sample introduction systems for transport of metallic particles in plasma emission and atomic absorption spectrometry. **Anal. Chem.** V. 53, p. 1099-1103, 1981.
39. BROWN, J. R.; SABA C. S.; RHINE, W. E. Particle size independent spectrometric determination of wear metals in aircraft lubricating oils. **Anal. Chem.**, v. 52, p. 2365-2370, 1980.
40. KAUFFMAN, R. E.; SABA C. S.; RHINE, W. E. Quantitative multielement determination of metallic wear species in lubricating oils and hydraulic fluids. **Anal. Chem.**, v. 54, p. 975-979, 1982.
41. 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**, v. 59, p. 673-680, 2003.
42. SOUZA, R. M.; SILVEIRA, C. L. P.; AUCÉLIO, R. Q. Determination of refractory elements in used lubricating oil by ICP OES employing emulsified sample introduction and calibration with inorganic standards. **Anal. Sci.**, v. 20, p. 351-355, 2004.
43. ZIEBA-PALUS, J. Examination of used motor oils by flame AAS for criminalistic purposes: a diagnostic study. **Forensic Sci. Int.**, v. 91, p. 171-179, 1998.
44. SAINT PIERRE, T. D. et al. Determination of Cu, Mn Ni and Sn in gasoline by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry and emulsion sample introduction. **Spectrochim. Acta**, v. 57B, p. 1991-2001, 2002.
45. PLATTEAU, O.; CARRILLO, M. Determination of metallic elements in crude oil-water emulsions by flame AAS. **Fuel**, v. 74, n. 5, p. 761-767, 1995.
46. AL-SWAIADAN, H. M. Simultaneous multielement analysis of Saudi Arabian petroleum by microemulsion inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS). **Anal. Lett.**, v. 10, p. 145-152, 1994.
47. SANZ-SEGUNDO, C. et al. Determination of wear metals in marine lubricating oils by microwave digestion and atomic absorption spectrometry. **Mikrochim. Acta**, v. 132, p. 89-94, 1999.
48. MORA, J. et al. Determination of metals in lubricating oils by flame atomic absorption spectrometry using a single-bore high-pressure pneumatic nebulizers. **Analyst**, v.125, p. 2344-2349, 2000.

49. BETTINELLI, M.; TITTARELLI, P. Evaluation and validation of instrumental procedures for the determination of nickel and vanadium in fuel oils. **J. Anal. At. Spectrom.**, v. 9, p. 805-812, 1994.
50. WONDIMU, T.; GOESSLER, W.; IRGOLIC, K.J. Microwave digestion of "residual fuel oil" (NIST SRM 1634b) for the determination of trace elements by inductively coupled plasma-mass spectrometry. **Fresenius J. Anal. Chem.**, v. 367, p. 35-42, 2000.
51. LÉGÈRE, B.,G.; SALIN, E. D. Capsule-based microwave digestion. **Appl. Spectr.**, v. 49, p.14A-22A, 1995.
52. COSTA, L. M. et al. Focused-microwave-assisted acid digestion of oils: an evaluation of the residual carbon content. **Spectrochim. Acta**, v. 56B, p. 1981-1985, 2001.
53. GOUVEIA, S.T. et al. Determination of residual carbon by inductively coupled plasma optical emission spectrometry with axial and radial view configurations. **Anal. Chim. Acta**, v. 445, p. 269-275, 2001.

*ANEXO*

## Programa PASSO. BAS (Quick Basic)

```

CLS
MotorPasso1 = & H378 ` Saida de dados

MotorPasso2 = & H37A
MotorPasso3 = & H379

OUT MotorPasso1, 0
CLS
DO UNTIL INKEY$ <> " "
LOCATE 3, 4
PRINT " Ligue a fonte e pressione uma tecla para continuar"
LOOP
LOCATE 5, 4
INPUT "Numero de passos = " ; passos
LOCATE 7, 4
INPUT "Numero de adicoes = " ; adicao
LOCATE 9, 4
INPUT "Tempo entre duas adicoes = " ; Tepochicao
LOCATE 11, 4
INPUT "Tempo para adiçao do peroxido = " ; Tperoxido
LOCATE 13, 4
INPUT "Numero de adiçoes de peroxido = " ; kl

ds = 2
repete:
CLS
LOCATE 3, 4
PRINT "Numero de passos programados = " ; passos

contador = 0
DO UNTIL contador = adiçao
txt = .05
tempo = TIMER
gtx = TIMER

OUT MotorPasso1 = &H8
gtx = TIMER
WHILE (TIMER - gtx) < txt
WEND

tempo = TIMER
FOR nj = 1 TO passos
OUT MotorPasso1, &H4 + &H8
gtx = TIMER
WHILE (TIMER - gtx) < txt

```

WEND

```
OUT MotorPasso1 = &H4 + &H40
gtx = TIMER
WHILE (TIMER – gtx) < txt
WEND
```

```
OUT MotorPasso1, &H1 + &H40
gtx = TIMER
WHILE (TIMER – gtx) < txt
WEND
```

```
OUT MotorPasso1 = &H1 + &H8
gtx = TIMER
WHILE (TIMER – gtx) < txt
WEND
```

```
LOCATE 5, 4
PRINT “Numero de passos executados = “; nj
NEXT
```

```
OUT MotorPasso1,0
LOCATE 7, 4
PRINT “Tempo =”; TIMER – tempo
```

```
gtx = TIMER
WHILE (TIMER – gtx) < 1
WEND
```

```
CLS
LOCATE 3,4
PRINT “Numero de passos programados = “; passos
```

```
Tempo = TIMER
OUT MotorPasso1, &H1
gtx = TIMER
WHILE (TIMER – gtx) < txt
WEND
```

```
mk = 1
FOR nj = 1 TO passos
```

```
OUT MotorPasso1, &H1 + &H40 + &H10
gtx = TIMER
WHILE (TIMER – gtx) < txt
WEND
```

```
OUT MotorPasso1, &H40 + &H4 + &H10
gtx = TIMER
WHILE (TIMER – gtx) < txt
WEND
```

```

OUT MotorPasso1, &H4 + &H8 + &H10
gtx = TIMER
WHILE (TIMER – gtx) < txt
WEND

```

```

OUT MotorPasso1, &H1 + &H8 + &H10
gtx = TIMER
WHILE (TIMER – gtx) < txt
WEND

```

```

LOCATE 5, 4
PRINT “Numero de passos executados = “; nj
NEXT
LOCATE 7, 4
PRINT “Tempo = “ ; TIMER – tempo

```

```

OUT MotorPasso1,0
vxt = TIMER
contador = contador + 1
gtx = TIMER
WHILE (TIMER – gtx) < Tepoadicao
LOCATE 9, 5
PRINT “Completa tempo p/ próxima adição”; Tepoadicao - (TIMER – vxt)
WEND
IF ds <> 2 THEN EXIT DO
CLS
LOOP

```

```

CLS
LOCATE 23,4
INPUT “Tecla: 1 p/repetir uma vez: 3 p/adicionar peróxido”; ds
IF ds = 1 THEN GOTO repete

```

```

CLS
FOR jl = 0 TO kl
OUT MotorPasso1, &H20
vxt = TIMER
WHILE (TIMER – vxt) < TPeroxido
LOCATE 3, 4
PRINT “Tempo p/ terminar adição de peróxido =”; TPeroxido - (TIMER – vxt)
WEND
OUT MotorPasso1,0

```

```

vxt = TIMER
WHILE (TIMER – vxt) < TPeroxido
LOCATE 3, 4
PRINT “Tempo p/ terminar adição de peróxido =”; TPeroxido - (TIMER – vxt)
WEND
NEXT

```

```
CLS  
LOCATE 23,4  
INPUT "Tecla: 2 p/repetir o teste completo" ; ds  
IF ds = 2 THEN GOTO repete
```

```
END
```