



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**LEONARDO BRITO GUIMARÃES**

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO ANALÍTICO BASEADO NA  
EXTRAÇÃO INDUZIDA POR QUEBRA DE EMULSÃO PARA  
DETERMINAÇÃO MULTIELEMENTAR EM ÓLEO LUBRIFICANTE  
POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA  
INDUZIDO POR MICRO-ONDAS (MIP OES)**

**SALVADOR**  
**2024**

**LEONARDO BRITO GUIMARÃES**

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO ANALÍTICO BASEADO NA  
EXTRAÇÃO INDUZIDA POR QUEBRA DE EMULSÃO PARA  
DETERMINAÇÃO MULTIELEMENTAR EM ÓLEO LUBRIFICANTE  
POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA  
INDUZIDO POR MICRO-ONDAS (MIP OES)**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, da Universidade Federal da Bahia, como requisito para obtenção do grau de Doutor em Química.

Área de concentração: Química Analítica Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Fábio de Souza Dias  
Coorientador: Prof. Dr. Fábio Alan Carqueija Amorim

**Salvador  
2024**




## TERMO DE APROVAÇÃO

### LEONARDO BRITO GUIMARÃES

"DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO ANALÍTICO BASEADO NA EXTRAÇÃO INDUZIDA POR QUEBRA DE EMULSÃO PARA DETERMINAÇÃO MULTIELEMENTAR EM ÓLEO LUBRIFICANTE POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUZIDO POR MICRO-ONDAS (MIP OES)"

Salvador, 28 de março de 2024.


Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Documento assinado digitalmente  
 **FABIO DE SOUZA DIAS**  
Data: 10/06/2024 12:31:3-0300  
Verifique em <https://validar.it.gov.br>


Prof. Dr. Fabio de Souza Dias  
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade Federal da Bahia

Documento assinado digitalmente  
 **FABIO ALAN CARQUEIJA AMORIM**  
Data: 19/06/2024 14:06:44-0300  
Verifique em <https://validar.it.gov.br>


Prof. Dr. Fábio Alan Carqueija Amorim  
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade do Estado de Santa Catarina

Documento assinado digitalmente  
 **LEONARDO SENA GOMES TEIXEIRA**  
Data: 10/06/2024 16:04:51-0300  
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira  
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade Federal da Bahia

Documento assinado digitalmente  
 **DANIELE CRISTINA MUNIZ BATISTA DOS SANTOS**  
Data: 27/05/2024 12:56:39-0300  
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Profª. Drª. Daniele Cristina Muniz Batista dos Santos  
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade Federal da Bahia

Documento assinado digitalmente  
 **JORGE LUIS OLIVEIRA SANTOS**  
Data: 03/06/2024 14:06:16-0300  
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. Jorge Luís Oliveira Santos  
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade Federal do Oeste da Bahia

Profª. Drª. Marianela Savio  
Doutorado em Química Analítica, Universidad Nacional de San Luis (UNSL)  
Universidad Nacional de La Pampa

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Universitária de Ciências e Tecnologias Prof. Omar Catunda, SIBI - UFBA.

G963 Guimarães, Leonardo Brito

Desenvolvimento de método analítico baseado na extração induzida por quebra de emulsão para determinação multielementar em óleo lubrificante por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES)/ Leonardo Brito Guimarães. – Salvador, 2024.

132 f.

Orientador: Prof. Dr Fábio de Souza Dias

Coorientador: Prof. Dr. Fábio Alan Carqueija Amorim

Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Bahia. Pós-graduação em Química, 2024.

1. Química Analítica. 2. Análise Espectral. 3. Óleo - Lubrificante. I. Dias, Fábio de Souza. II. Amorim, Fábio Alan Carqueija. III. Universidade Federal da Bahia. IV. Título.

CDU 543

## DEDICATÓRIA

Dedico a tese de doutorado para minha família. A minha mãe, Simone Brito Santos, a minha irmã, Geovana Brito Guimarães, a meu pai, Milton Guimarães Jr. e a minha esposa, Isa Mara Leite Guimarães, que foram fundamentais nesta jornada.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus pela vida e força que me concedeu.

A minha esposa, Isa Mara Leite Guimarães, a minha mãe, Simone Brito Santos, ao meu pai, Milton Guimarães Jr. e a minha irmã, Geovana Brito Guimarães, que sempre estiveram presentes em todos os momentos.

Ao meu orientador Prof. Fábio de Souza Dias, por toda ajuda, orientação, dedicação, motivação, conselhos, e atenção em todos os momentos.

Ao meu coorientador Prof. Fábio Alan Carqueija Amorim, por toda ajuda, orientação, motivação e conselhos.

Ao prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira por toda ajuda e orientação.

Ao prof. Dr. Guillermo Grindlay por toda ajuda e colaboração.

Ao prof. Dr. Erik Galvão Paranhos da Silva pela colaboração e orientação.

Ao prof. Dr. Allison Gonçalves Silva pela colaboração no Instituto Federal de Educação, Ciência, Tecnologia da Bahia (IFBA-PSB).

Aos amigos, Felipe, Flávio, Júlia, Marcos Levi, Nuno, Sheylla, Vinnícius e João Marcos pelo apoio e incentivo.

Ao grupo de pesquisa IDEIA (UFBA), Grupo de Investigação, Desenvolvimento e Inovações Analíticas pelas concessões dos instrumentos, reagentes e laboratórios para o progresso da pesquisa.

Ao grupo de pesquisa GPQUAM, Grupo de Pesquisa em Química Analítica Aplicada e Ambiental pelas concessões dos instrumentos, reagentes e laboratórios para o progresso da pesquisa.

Ao grupo de pesquisa LQAA (UESC), Laboratório de Química Analítica Aplicada pelas concessões dos instrumentos, reagentes e laboratórios para o progresso da pesquisa.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB), pela concessão da bolsa.

À Universidade Federal da Bahia, Salvador (Ba), pelas concessões dos instrumentos, reagentes e laboratórios para o progresso da pesquisa.

Ao Programa de Pós-graduação em Química (PPGQ) da UFBA, aos professores e técnicos, por direcionar o caminho e oportunidade de aprimoramento.

E a todos que, mesmo de forma indireta, me apoiaram para finalização desse trabalho.

## APRESENTAÇÃO

### *Estrutura da tese*

Essa tese foi organizada em 6 capítulos que semeia um tema central: desenvolvimento de método analítico baseado na extração induzida por quebra de emulsão para determinação multielementar em óleo lubrificante por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES). No primeiro capítulo foi abordada a perspectiva teórica com os fundamentos e estado da arte para o desenvolvimento e progresso do trabalho apresentado. O segundo teve como objetivo estabelecer uma condição ótima para a extração induzida por quebra de emulsão (EIEB) empregando a otimização univariada e multivariada. O terceiro capítulo teve como meta o estudo das interferências físicas e espectrais em função da condição operacional do plasma no MIP OES a partir do extrato derivado da EIEB. O quarto capítulo teve como alvo a caracterização analítica do método proposto baseado na EIEB para determinação multielementar em óleo lubrificante por MIP OES. O quinto capítulo foi a proposta de aplicação do método desenvolvido e emprego da análise multivariada para discriminação de amostras de óleo lubrificante. Por último, o capítulo 6 apresentou um compilado das conclusões obtidas do trabalho científico proposto.



## RESUMO

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO ANALÍTICO BASEADO NA EXTRAÇÃO INDUZIDA POR QUEBRA DE EMULSÃO PARA DETERMINAÇÃO MULTIELEMENTAR EM ÓLEO LUBRIFICANTE POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUZIDO POR MICRO-ONDAS (MIP OES)

A determinação de metais de desgaste em óleo lubrificante contido em compartimentos do motor é uma área relevante da tribologia e, é indício do desgaste, da oxidação dos componentes mecânicos e da qualidade de aditivos empregado para melhor performance do motor. A complexidade da matriz do óleo lubrificante é objeto de estudo para busca de estratégias mais minimalista e livre de interferências para preparo de amostra, como a extração induzida por quebra de emulsão (EIEB, do inglês *Extraction induced by emulsion breaking*) que se destacou na última década para óleos e gorduras. Este trabalho teve como objetivo desenvolver um procedimento analítico a partir da extração induzida por quebra de emulsão (EIEB) para determinação multielementar em amostras de óleo lubrificante por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES) abdicando de acessórios de alto custo. O tempo necessário para clivagem e extração dos analitos foi avaliado, obtendo uma resposta relativa global em 40 minutos. A Metodologia de Superfícies de Respostas utilizando a Matriz Doehlert foi empregada para estudar os efeitos e interações entre concentração de  $\text{HNO}_3$  e surfactante na EIEB, obtendo como condições ótimas para 3,0 g de amostra:  $2,80 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{HNO}_3$  e 3,0 % (m/v) do surfactante Triton X-114. Foram avaliadas a condição do plasma e as interferências do extrato introduzido no plasma de  $\text{N}_2$  monitorando espécies moleculares (CN, CH e  $\text{C}_2$ ), linhas de emissão atômica e iônica dos analitos para a seleção da mais sensível e livre de interferência e o fluxo do gás nebulizador ( $0,3 - 0,8 \text{ L min}^{-1}$ ) para cada analito na matriz. Os limites de quantificação do método desenvolvido obtidos para Al, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni e Pb foram 2,9; 43; 4,0; 17; 4,0; 3,7; 7,0; 9,2 e  $45 \mu\text{g kg}^{-1}$ , respectivamente. A exatidão do método foi avaliada com o teste de adição e recuperação para três amostras distintas e com comparação da EIEB com outro método estabelecido, com percentual de recuperação e concordância variando entre 84 e 120%. O método desenvolvido baseado na EIEB apresentou capacidade multielementar com precisão e exatidão, conseqüentemente, foi explorado em mais amostras de óleo lubrificante para determinação de metais de desgaste com as seguintes faixas de concentrações ( $\text{mg kg}^{-1}$ ): 2,49 – 106; 1,78 – 24,8; 0,25 – 21,6; 16,4 – 378; 7,78 – 76,5; 0,33 – 9,65; 4,65 – 43,2; 1,58 – 11,1 e 4,6 – 12,6 para Al, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni e Pb respectivamente. A análise por componentes principais e o mapa auto-organizável de Kononem foram eficazes para análise exploratória para correlacionar as concentrações dos metais de desgaste com as amostras de óleos lubrificantes.

**Palavras-chaves:** EIEB; MIP OES; óleo lubrificante; tribologia

## ABSTRACT

### DEVELOPMENT OF ANALYTICAL METHOD BASED ON EXTRACTION INDUCED BY EMULSION BREAKING FOR MULTIELEMENT DETERMINATION IN LUBRICATING OIL BY MICROWAVE INDUCED PLASMA OPTICAL EMISSION SPECTROMETRY (MIP OES)

The determination of wear chemical elements in lubricating oil contained in engine compartments is a relevant area of tribology and, it is an indication of wear, oxidation of mechanical components and the quality of additives used for better engine performance. The complexity of the lubricating oil matrix is the subject of study for the search for more minimalista and interference-free strategies for sample preparation, such as extraction induced by emulsion breaking (EIEB) which has stood out in the last decade for oils and fats. This work aimed to develop an analytical procedure from extraction induced by emulsion breaking (EIEB) for multielement determination in lubricating oil samples by microwave-induced plasma optical emission spectrometry (MIP OES), foregoing high-cost mechanical devices. The time required for cleavage and extraction of the analytes was evaluated, achieving global sensitivity in 40 minutes. The Doehlert Matrix response surface methodology was used to study the effects and interactions between the concentration of nitric acid and surfactant in EIEB, obtaining the optimum conditions for 3.0 g of sample: 2.80 mol L<sup>-1</sup> of HNO<sub>3</sub> and 3.0 % (*m/v*) of the surfactant Triton X-114. The plasma condition and interferences of the extract introduced into the N<sub>2</sub> plasma were evaluated by monitoring molecular species (CN, CH and C<sub>2</sub>), atomic and ionic emission lines of the analytes to select the most sensitive and interference-free one and the flow rate of the nebulizer gas (0.3 – 0.8 L min<sup>-1</sup>) for each analyte in the matrix. The limits of quantification of the developed method obtained for Al, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni and Pb were 2.9, 43, 4.0, 17, 4.0, 3.7, 7.0, 9.2 and 45 µg kg<sup>-1</sup>, respectively. The accuracy of the method was assessed using the addition and recovery test for three different samples and by comparing the EIEB with another established method, with the percentage of recovery and agreement varying between 84 and 120%. The method developed based on EIEB showed multielement capacity with precision and accuracy, and was therefore explored in more lubricating oil samples for the determination of wear elements with the following concentration ranges (mg kg<sup>-1</sup>): 2.49 – 106, 1.78 – 24.8, 0.25 – 21.6, 16.4 – 378, 7.78 – 76.5, 0.33 – 9.65, 4.65 – 43.2, 1.58 – 11.1 and 4.6 – 12.6 for Al, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni and Pb respectively. The principal component analysis and the self-organization map of Kohonen were effective for exploratory analysis to correlate the concentrations of wear elements with the samples of lubricating,

**Keywords:** EIEB; MIP OES; lubricating oil; tribology

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

a	Coeficiente angular (sensibilidade)
AAS	Espectrometria de absorção atômica. Do inglês: <i>atomic absorption spectrometry</i>
ANOVA	Análise de variância
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
APDC	Ditiocarbamato de pirrolidina de amônio. Do inglês: <i>ammonium pyrrolidine dithiocarbamate</i> .
API	Instituto Americano de Petróleo. Do inglês: <i>American Petroleum Institute</i>
BEC	Concentração equivalente do sinal de fundo. Do inglês: <i>Background Equivalent Concentration</i>
b	Coeficiente linear
CAS	Número de registro CAS. Do inglês: <i>Chemical Abstracts Service registry number</i> .
CMC	Concentração micelar crítica
CMP	Plasma de micro-ondas capacitivamente acoplado. Do inglês: <i>Capacitively Coupled Microwave Plasma</i>
CNTs	Nanotubos de carbono. Do inglês: <i>Carbon Nanotubes</i>
Co	Concentração em meio orgânico
CONOMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente

CPE	Extração ponto nuvem. Do inglês: <i>cloud point extraction</i> .
$C_w$	Concentração em meio aquoso
$D_{\mu}SPE$	Extração em fase micro-sólida dispersiva. Do inglês: <i>dispersive micro-solid phase extraction</i> .
DLLME	microextração líquido-líquido dispersiva. Do inglês: <i>dispersive liquid-liquid microextraction</i> .
DM- $\mu$ SPE	Extração em fase micro-sólida dispersiva magnética. Do inglês: <i>magnetic dispersive micro-solid phase extraction</i> .
DMSPME	Microextração fase sólida magnética dispersiva. Do inglês: <i>Dispersive Magnetic Solid Phase Microextraction</i>
DSPE	Extração em fase sólida dispersiva. Do inglês: <i>dispersive solid phase extraction</i> .
EDXRF	Espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia. Do inglês: <i>energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry</i> .
EGCM	Módulo controlador de gás externo. Do inglês: <i>External gas controller module</i>
EIEB	Extração induzida por quebra de emulsão. Do inglês: <i>Extraction induced by emulsion breaking</i>
EIMB	Extração induzida por quebra de microemulsão. Do inglês: <i>Extraction induced by microemulsion breakin</i>
ET AAS	Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica. Do inglês: <i>electrothermal atomic absorption spectrometry</i>
F AAS	Espectrometria de absorção atômica em chama. Do inglês: <i>flame atomic absorption spectrometry</i>
F AES	Espectrometria de emissão atômica em chama. Do inglês: <i>Flame emission spectrometry</i>

GF AAS	Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite. Do inglês: <i>graphite furnace atomic absorption spectrometry</i>
gl	Grau de liberdade
HCA	Análise Hierárquica de Agrupamentos. Do inglês: <i>Hierarchical cluster analysis</i>
HF-LPME	Microextração em fase líquida com fibra oca. Do inglês: <i>Hollow fiber liquid phase microextraction</i>
HR-CS GF AAS	Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite de fonte contínua de alta resolução. Do inglês: <i>High-resolution continuum source graphite furnace atomic</i>
ICE	Motor de combustão interna. Do inglês: <i>internal combustion engine</i>
ICP	Plasma indutivamente acoplado. Do inglês: <i>inductively coupled plasma</i> .
ICP OES	Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado. Do inglês: <i>inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i>
ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado. Do inglês: <i>inductively coupled plasma mass spectrometry</i>
I <sub>rel</sub>	Intensidade relativa
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada. Do inglês: <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
K <sub>wo</sub>	Constante de equilíbrio
LIBS	Espectrometria de emissão ótica com plasma induzido por laser. Do inglês: <i>laser induced breakdown spectroscopy</i>
LLE	Extração líquido-líquido. Do inglês: <i>liquid-liquid extraction</i>

LOD	Limite de detecção. Do inglês: <i>detection of limit</i> .
LOQ	Limite de quantificação. Do inglês: <i>quantification of limit</i>
MIP	Plasma induzido por micro-ondas. Do inglês: <i>microwave-induced plasma</i>
MIP OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES). Do inglês: <i>microwave-induced plasma optical emission spectrometry</i>
MNP	Nanopartículas magnéticas. Do inglês: <i>Magnetic nanoparticles</i>
MP-AES	Espectrometria de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas. Do inglês: <i>Microwave plasma atomic emission spectroscopy</i>
MQ	Média quadrática
MSIS®	Sistema de introdução de amostra multimodal. Do inglês: <i>Modified sample introduction system</i>
MSR	Metodologia de superfícies de respostas
MWP	Plasma por micro-ondas. Do inglês: <i>Microwave plasma</i>
n	Número de réplicas de um ensaio
OD	Desejabilidade global. Do inglês: <i>overall desirability</i>
OLUC	Óleo lubrificante usado ou contaminado
PAG	Polialquilenoglicóis
PAOS	Polialfaolefinas
PCA	Análise por componentes principais. Do inglês: <i>principal component analysis</i>

PCI	Posição central inferior
PCS	Posição central superior
PTFE	Politetrafluoretileno
RP-DLLME	Microextração líquido-líquido dispersiva de fase reversa. Do inglês: <i>reverse phase dispersive liquid-liquid microextraction</i>
RSD	Desvio padrão relativo. Do inglês: <i>relative standard deviation</i> .
S	Desvio padrão
SPE	Extração em fase sólida. Do inglês: <i>solid phase extraction</i> .
SPME	Microextração em fase sólida. Do inglês: <i>solid phase microextraction</i>
SQ	Soma quadrática
THFA	Atomizador de filtro transversal aquecido. Do inglês: <i>heated transverse filter atomizer</i>
TXRF	Espectrometria de fluorescência de raios-X por reflexão total. Do inglês: <i>total reflection X-ray fluorescence spectrometry</i>
XRF	Fluorescência de raios-X. Do inglês: <i>X-ray fluorescence spectrometry</i>
ZnDDP	Dialquilditiofosfato de zinco

## LISTA DE SÍMBOLOS

°C	Unidade de medida para temperatura – escala centígrado.
$\mu\text{g kg}^{-1}$	Unidade de medida para concentração.
$\text{c s}^{-1}$	Unidade de medida para intensidade emissão – contagem por segundo.
E	Estimativa de erro.
F	Valor de F para teste de Fisher.
G	Unidade de medida para quantidade de massa – grama.
$\text{g mL}^{-1}$	Unidade de medida para concentração.
$\text{L min}^{-1}$	Unidade de medida para vazão.
$\text{mg kg}^{-1}$	Unidade de medida para concentração.
Min	Unidade de medida para tempo – minuto.
mL	Unidade de medida para volume – mililitro.
$\text{mol L}^{-1}$	Unidade de medida para concentração.
nm	Unidade de medida para comprimento de onda – nanômetro.
RPM	Unidade de medida para rotações de um corpo preso a um centro de rotação.
t	Valor de t para o teste t de Student.



## LISTA DE “SOFTWARES”

AGREE	O programa foi empregado para avaliação do método analítico em função dos princípios da química verde (Figura 19)
AGREEprep	O programa foi empregado para avaliação do preparo de amostra em função dos princípios da química verde (Figura 19)
Biorender <sup>®</sup>	O programa foi usado para criar as figuras no documento (figura 1, 6, 7,8, 9 e 11).
ChemSketch <sup>®</sup>	O programa foi usado para elaborar as estruturas química de alguns compostos no documento (tabela 1 e 5).
Design-Expert <sup>®</sup>	O programa foi usado para tratamento e análise de dados no trabalho (tabela 9).
Excel <sup>®</sup>	O programa foi usado para arquivar dados, tratamento de dados e análise de dados no trabalho (figura 12, 17, 18, 19 e 20; tabela 8, 10, 11, 12, 13 e 14).
MATLAB <sup>®</sup>	O programa foi usado para rodar a rotina da rede neural usada para análise dos dados.
Mendeley <sup>®</sup>	O programa foi usado para gerenciar as referências do documento.
Statistica <sup>®</sup>	O programa foi usado para geração do planejamento experimental, tratamento, análise de dados e para criar figuras no trabalho (figura 10, 13, 14, 16 e 22; tabela 9).
VOSviewer <sup>®</sup>	O programa foi usado para criar as redes bibliométricas no documento (figura 3 e 4).
Word <sup>®</sup>	O programa foi usado para escrever o texto e para plotar tabelas e figuras.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. As classificações do tipo de óleo lubrificante (API) com grupos funcionais e estrutura química geral dos componentes dos óleos bases.....	34
Tabela 2. Descrição química de alguns aditivos de performance e sua funcionalidade. ....	35
Tabela 3. Elementos encontrados em óleo lubrificante usado e fonte de contaminação majoritária.....	37
Tabela 4. Métodos analíticos empregados para determinação multielementar em óleo lubrificante. ....	41
Tabela 5. Metodologias com emprego de decomposição com ácido mineral em amostras complexas para determinação de espécies inorgânicas. ....	51
Tabela 6. Classificação dos surfactantes em função da sua estrutura típica com descrição de exemplo e aplicação. ....	57
Tabela 7. Descrição de algumas estratégias baseadas na EIEB recentes empregadas na separação e pré-concentração em amostras complexas para determinação de espécies inorgânicas. ....	60
Tabela 8. Condições de funcionamento do equipamento para a determinação Al, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni e Pb por MIP OES após extração induzida por quebra de emulsão.....	66
Tabela 9. Matriz experimental para a Metodologia de Superfícies de Respostas (MSR), com valores codificados e reais empregado na otimização da extração induzida por quebra de emulsão.....	72
Tabela 10. Análise de variância para modelo quadrático utilizando a desejabilidade global para otimização Doehlert, para nível de confiança de 95 %. ....	73
Tabela 11. Representação e comparação entre três estratégias de calibração ( $y = xa \times b$ ) para a determinação multielementar em amostras de óleo lubrificante usado por MIP OES após extração induzida por quebra de emulsão.....	94
Tabela 12. Limite de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ) obtidos para o método desenvolvido baseado na EIEB.....	95
Tabela 13. Concentração de Al, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni e Pb ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) em amostras de óleo lubrificante usado por MIP OES após extração induzida por quebra de emulsão e avaliação da exatidão do método proposto por ensaios de adição e recuperação ( $n=3$ ).....	96
Tabela 14. Concentração de Al, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni e Pb ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) em amostras de óleo lubrificante usado por MIP OES após extração induzida por quebra de emulsão	

e avaliação da exatidão do método proposto por comparação com o método de digestão analisado por ICP OES (n= 3). .....98

Tabela 15. Comparação do método desenvolvido com outros métodos publicados para a determinação de multielementar em óleo lubrificante por MIP OES. .... 100

Tabela 16. Identificação das amostras de óleo lubrificante e as concentrações (média  $\pm$  desvio padrão, n=3) dos metais de desgaste determinados pelo desenvolvido nos capítulos anteriores. .... 106

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Geometria básica generalizada do funcionamento de um único pistão do motor de combustão interna. $V_c$ , $V_d$ e $V_t$ indicam os volumes de folga, deslocamento do pistão e do cilindro. ....	29
Figura 2. Ciclos do motor quatro tempos. ....	30
Figura 3. Representação dos 3 princípios da tribologia. ....	32
Figura 4. Redes bibliométricas das palavras-chaves (Determinação elementar em óleo lubrificante) que tiveram ocorrências iguais ou superiores a 2 nos artigos científicos (Scopus®). (a) Rede visualização e (b) Rede de sobreposição. ....	39
Figura 5. Redes bibliométricas das palavras-chaves (Plasma induzido por micro-ondas) que tiveram ocorrências iguais ou superiores a 2 presente nos artigos científicos (Scopus®). (a) Rede visualização e (b) Rede de sobreposição. ....	44
Figura 6. Partição do analito entre a fase orgânica da amostra e fase aquosa extratora. ....	55
Figura 7. Representação geral de um sistema antes e após a formação da emulsão do tipo A/B, líquido A disperso no líquido B. ....	56
Figura 8. Formação do sistema organizado na forma de micela esférica. ....	58
Figura 9. Formas de rupturas do sistema emulsionado. ....	58
Figura 10. Esquema geral para extração induzida por quebra de emulsão. ....	59
Figura 11. Domínio experimental para o delineamento matriz Doehlert com 2 fatores de processos que influenciam a formação da emulsão e partição dos analitos. ....	68
Figura 12. Esquema geral para procedimento baseado na extração induzida por quebra de emulsão para avaliação multielementar em amostra de óleo lubrificante por MIP OES. ....	69
Figura 13. Efeito do tempo de extração da extração induzida por quebra de emulsão na intensidade relativa do sinal ( $I_{rel}$ ), $n=3$ . ....	70
Figura 14. Valores previsto pelo modelo versus valor observado experimentalmente. ....	74
Figura 15. Gráfico de Pareto com efeito padronizado. ....	74
Figura 16. (a) Superfícies de Respostas, e (b) gráfico de contorno para os fatores estudados na extração induzida por quebra de emulsão utilizando a matriz Doehlert. ....	75
Figura 17. Perfis para os valores de desejabilidades previstas, individuais e globais para cada fator na otimização da extração induzida por quebra de emulsão utilizando a matriz Doehlert. ....	76

Figura 18. Pontuação para AGREE e AGREEprep para o método desenvolvido baseado na extração induzida por quebra de emulsão para determinação de metais de desgaste em óleo lubrificante usado por MIP OES. ....	77
Figura 19. Espectros para os possíveis interferentes espectrais promovidas por espécies moleculares na introdução de diferentes matrizes no plasma de N <sub>2</sub> : (a) CN, (b) CH, e (c) C <sub>2</sub> . ▲ Solução extratora, condição otimizada no capítulo II; — solução de HNO <sub>3</sub> na concentração de 2,2 mol L <sup>-1</sup> ; x solução de HNO <sub>3</sub> na concentração de 0,4 mol L <sup>-1</sup> ; ◆ extrato aquoso derivado da re-emulsificação com diluição 1/10; ● extrato aquoso derivado da re-emulsificação com diluição 1/5. ....	83
Figura 20. Estudo da interferência espectral em MIP OES em função de diferentes linhas de emissão para elementos presentes no extrato aquoso obtido de uma amostra de óleo lubrificante. ....	84
Figura 21. Efeito do gás de nebulização na intensidade relativa de emissão ( <i>I<sub>rel</sub></i> ) para os elementos estudados: (a) o extrato aquoso obtido de uma amostra de óleo lubrificante após EIEB, (b) solução aquosa multielementar acidificada como o extrato, e (c) intensidade relativa entre os sistemas (a) e sistema (b). ....	85
Figura 22. Avaliação da robustez e da característica energética do plasma de N <sub>2</sub> em função da intensidade das espécies moleculares presentes no plasma em relação ao fluxo de gás de arraste do nebulizador: (a) Mg II/ Mg I no extrato aquoso, (b) N <sub>2</sub> <sup>+</sup> / OH no extrato aquoso, e (c) N <sub>2</sub> <sup>+</sup> / OH solução referência. ....	87
Figura 23: Análise de componentes principais em função das concentrações dos metais de desgaste determinados nas amostras de lubrificante e ano do automóvel. (a) Gráfico de pesos de PC1 e PC2 para as concentrações de 9 elementos. (b) Gráficos de scores de PC1 e PC2 para 16 amostras. (c) Dendrograma pelo método de Ward's (HCA). ....	108
Figura 24: (a) matriz de distância com a disposição das amostras de óleo lubrificante. (b) Variáveis de entrada ( <i>input</i> ) e sua relevância em função dos valores das concentrações. (c) Distância dos neurônios. ....	109

## SUMÁRIO

DEDICATÓRIA .....	V
AGRADECIMENTOS.....	VI
APRESENTAÇÃO .....	VIII
RESUMO.....	IX
ABSTRACT.....	X
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS.....	XI
LISTA DE SÍMBOLOS.....	XVI
LISTA DE “SOFTWARES” .....	XVII
LISTA DE TABELAS .....	XVIII
LISTA DE FIGURAS.....	XX
SUMÁRIO .....	22
Introdução geral .....	26
Objetivo .....	28
Objetivo geral .....	28
Objetivos específicos .....	28
Capítulo I: Perspectiva teórica .....	29
1.1. Motor de combustão interna .....	29
1.2. Tribologia .....	32
1.2.1. Óleo lubrificante.....	33
1.2.2. Aditivos .....	34
1.2.3. Gerenciamento brasileiro de óleo lubrificante.....	35
1.2.4. Elementos contaminantes em óleo lubrificante .....	36
1.2.4.1. Determinação de elementos de desgaste e contaminantes em óleo lubrificante.....	38
1.3. Fonte de Plasma por micro-ondas (MWP).....	42
1.3.1. Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES).....	43
1.3.1.1. Interferência espectral .....	45
1.3.1.2. Interferência não espectral .....	46

1.3.1.3.	MIP OES e abordagem para incremento analítico .....	47
<b>1.4.</b>	<b>Preparo de amostra para determinação multielementar em amostras complexas por técnicas espectroanalíticas.....</b>	<b>48</b>
1.4.1.	Dissolução química de matriz orgânica .....	49
1.4.2.	Método de extração e pré-concentração .....	52
1.4.3	Sistema emulsionado líquido-líquido .....	56
1.4.3.1	Espécies químicas tensoativas .....	57
1.4.3.2	Cinética de separação.....	58
1.4.3.3	Extração induzida por quebra de emulsão (EIEB).....	59
	<b>Capítulo II: Otimização das variáveis de processo na extração induzida por quebra de emulsão associada à MIP OES para avaliação multielementar em amostras óleo lubrificante.....</b>	<b>63</b>
<b>2.</b>	<b>Introdução .....</b>	<b>63</b>
<b>2.1.</b>	<b>Metodologia .....</b>	<b>65</b>
2.1.1.	Reagentes e soluções .....	65
2.1.1.1.	Amostragem .....	65
2.1.1.2.	Gerenciamento de resíduo .....	65
2.1.2.	Instrumentação e acessórios .....	66
2.1.3.	Estratégia de otimização para o método proposto.....	67
2.1.4.	Procedimento geral para extração induzida por quebra de emulsão.....	68
2.1.4.	Avaliação ecológica do método desenvolvido .....	69
<b>2.2.</b>	<b>Resultados e discussão.....</b>	<b>70</b>
2.2.1.	Influência do tempo de extração.....	70
2.2.2.	Otimização multivariada da extração induzida por quebra de emulsão.....	71
2.2.2.1.	Avaliação do modelo empírico .....	73
2.2.2.2.	Interpelação química do modelo empírico.....	74
2.2.2.3.	Determinação do ponto crítico.....	75
2.2.2.4.	Avaliação ecológica do método desenvolvido .....	77
<b>2.3.</b>	<b>Considerações parciais .....</b>	<b>78</b>
	<b>Capítulo III: Estudo das interferências e da condição operacional do plasma de N<sub>2</sub> com a introdução do extrato aquoso proveniente da EIEB .....</b>	<b>79</b>
<b>3.</b>	<b>Introdução .....</b>	<b>79</b>
<b>3.1.</b>	<b>Metodologia .....</b>	<b>81</b>

3.1.1.	Avaliação da interferência espectral .....	81
3.1.2.	Avaliação da interferência não espectral .....	81
3.2.3.	Avaliação do ambiente químico do plasma de N <sub>2</sub> .....	81
<b>3.2.</b>	<b>Resultados e discussão.....</b>	<b>82</b>
3.2.1.	Estudo da interferência espectral .....	82
3.2.1.1.	Avaliação na intensidade de emissão de espécies moleculares de ocorrência natural no plasma de N <sub>2</sub> .....	82
3.2.1.2.	Avaliação das linhas emissão atômica e iônica.....	83
3.2.2.	Estudo da interferência não espectral .....	84
3.2.2.1.	Avaliação da interferência de transporte .....	84
3.2.3.	Avaliação do ambiente químico do plasma de N <sub>2</sub> .....	86
<b>3.3.</b>	<b>Considerações parciais .....</b>	<b>88</b>
<b>Capítulo IV: Características analíticas do método desenvolvido baseado na extração induzida por quebra de emulsão associada à MIP OES para determinação multielementar em óleo lubrificante usado .....</b>		
<b>89</b>		
<b>4.</b>	<b>Introdução.....</b>	<b>89</b>
<b>4.1.</b>	<b>Metodologia .....</b>	<b>91</b>
4.1.1.	Método relativo de quantificação de analito.....	91
4.1.2.	Capacidade de detecção e quantificação do método.....	91
4.1.3.	Estimativa do erro aleatório e sistemático .....	92
4.1.3.1.	Estimativa do erro ( $\epsilon$ ) aleatório (precisão).....	92
4.1.3.2.	Estimativa do erro ( $\epsilon$ ) sistemático (exatidão).....	92
<b>4.2.</b>	<b>Resultados e discussão.....</b>	<b>93</b>
4.2.1.	Método relativo de quantificação de analito.....	93
4.2.2.	Capacidade de detecção e quantificação do método .....	95
4.2.3.	Estimativa do erro aleatório e sistemático .....	95
<b>4.3.</b>	<b>Considerações parciais .....</b>	<b>101</b>
<b>Capítulo V: Aplicação da análise multivariada na discriminação de óleos lubrificantes .....</b>		
<b>102</b>		
<b>5.</b>	<b>Introdução.....</b>	<b>102</b>
<b>5.1.</b>	<b>Metodologia .....</b>	<b>104</b>
5.1.1.	Análise exploratória .....	104



5.1.1.1. Análise por componentes principais.....	104
5.1.1.2. Mapa auto-organizável de Kohonen.....	104
<b>5.2. Resultados e discussão.....</b>	<b>105</b>
<b>5.3. Considerações parciais .....</b>	<b>112</b>
<b>Capítulo VI: Considerações finais .....</b>	<b>113</b>
<b>Referências.....</b>	<b>115</b>

## Introdução geral

O óleo lubrificante, óleo de motor, é um produto utilizado para proteger os componentes dos motores de combustão dos automóveis contra os danos causados pela fricção, calor, corrosão e oxidação. A utilização de um óleo lubrificante com qualidade adequada é essencial para o desempenho e vida útil do automóvel. A presença de algumas espécies vestigiais no óleo lubrificante pode ser uma indicação de desgaste e oxidação dos compartimentos do motor. Assim, a determinação destas espécies é importante para avaliar a deterioração dos componentes do motor e tomar medidas para os serviços de manutenção e para elaboração de novas tecnologias. Não menos importante, óleos usados são resíduos com elevado potencial de contaminação para o meio ambiente [1–3].

Diferentes técnicas espectroanalíticas podem ser empregadas monitorar a concentração de espécies químicas no óleo lubrificante, como se observa na aplicação da espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS) [4,5], espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) [6], espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) [1], espectrometria de fluorescência de raios-X de reflexão total (TXRF) [2] e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) [7]. Por último, destaca-se a espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES) para análise de óleo lubrificante. Essa técnica oferece as figuras de mérito competitivas, segurança ao elimina a necessidade de usar gases combustíveis e custos reduzidos de aquisição e de funcionamento [8–10].

Uma desvantagem intrínseca do MIP OES é a baixa capacidade de análise direta de matrizes complexas, como o óleo lubrificante, que está relacionada com a temperatura mais baixa e a instabilidade energética do plasma de N<sub>2</sub> [8,11], especialmente quando não for efetuada uma digestão completa da amostra antes da introdução no instrumento. No entanto, a introdução de amostras complexas pode ser conseguida utilizando um dispositivo mecânico para injetar ar no plasma, como o módulo controlador de gás externo (EGCM). A utilização de EGCM melhora o desempenho analítico, minimiza o efeito de matriz, reduz o sinal de fundo e a interferência espectral de espécies moleculares que ocorrem naturalmente no plasma de N<sub>2</sub>, quando são introduzidas amostras complexas no equipamento [12–14]. Outra estratégia para amostras complexas na determinação de espécies inorgânicas em

óleo lubrificante usado por MIP OES é o uso de um multinebulizador que, quando combinado com a análise de diluição padrão mostra uma resposta analítica satisfatória para análise de amostra complexa [15].

Considerando a possibilidade de utilização do MIP OES não equipados com EGCM, a preparação de amostras através de sistemas emulsionados é uma alternativa, evitando digestões laboriosas com aquecimento e ácidos concentrados [16,17]. Deste modo, a extração líquido-líquido na forma de extração induzida por quebra de emulsão (EIEB) é uma estratégia que pode ser utilizada para o pré-tratamento de amostras de derivados de petróleo antes da análise instrumental [18]. Esta estratégia baseia-se na desestabilização de um sistema emulsionado formado entre a amostra e uma solução ácida com surfactante. No procedimento, a adição do surfactante para a formação da emulsão promove o contato entre as fases imiscíveis (amostra hidrofóbica e solução aquosa ácida), possibilitando a extração dos analitos pela solução aquosa [19–21]. O aquecimento ou centrifugação do sistema promove a quebra da emulsão com posterior análise da fase enriquecida. A associação do EIEB com técnicas de espectrometria atômica foi previamente descrita com determinações por FAAS [22,23], e ICP-MS [7,24], por exemplo.

Tendo em vista o uso da MIP OES como técnica de detecção para avaliação das amostras de óleo lubrificante, a aplicação do EIEB pode ser atrativa para o pré-tratamento, principalmente porque o procedimento de extração elimina a necessidade de destruição da matriz, uma vez que as espécies inorgânicas de interesse são transferidas e separadas da matriz orgânica, permitindo calibrações externas com padrões aquosos para determinação dos metais de desgaste nas amostras de interesse.

## **Objetivo**

### **Objetivo geral**

Desenvolver uma estratégia analítica que empregue a extração líquido-líquido baseado no método induzido por quebra de emulsão para partição de metais de desgaste em amostra de óleo lubrificante automotivo e posterior determinação multielementar por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas.

### **Objetivos específicos**

- ✓ Empregar a otimização univariada e multivariada com a Metodologia de Superfícies de Respostas (MSR) para estudar a influência das variáveis de processo na extração (EIEB) de metais de desgaste em uma amostra real e representativa de óleo lubrificante usado.
- ✓ Estudar as interferências físicas e espectrais vinculadas a matriz derivada da EIEB e condição operacional do plasma de N<sub>2</sub> na espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES);
- ✓ Determinar as características analíticas (capacidade de detecção, quantificação e adequação da curva analítica) e validação (repetibilidade e exatidão) do método desenvolvido;
- ✓ Aplicar o método proposto em diferentes amostras de óleo lubrificante usado e novo e aplicar ferramentas quimiométrica não supervisionadas para discriminar as amostras em função das concentrações dos elementos determinados por MIP OES após o uso do preparo de amostra baseado na EIEB investigado.

---

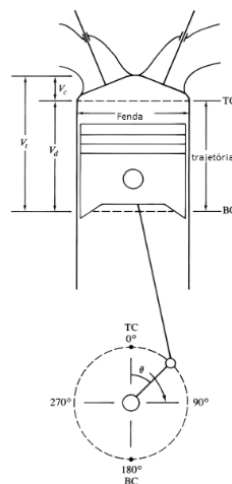
# Capítulo I: Perspectiva teórica

---

## 1.1. Motor de combustão interna

Um dos avanços tecnológicos que caracteriza a civilização moderna é o motor de combustão interna (ICE). Sua invenção por volta de 1790 possibilitou o desenvolvimento de formas de transporte mais ágeis e fornecimento/transformação de energia em diversos setores. Desde então, os motores têm passado por modificações e aperfeiçoamento para adequar sua aplicação de acordo com a demanda da sociedade [25,26]. Conseqüentemente, existem diferentes tipos, que são classificados por aplicação, design, ciclo de trabalho, forma e localização da válvula, tipo de combustível, fonte de ignição, câmara de combustão e outras características que estão ligadas ao alcance da potência que o motor requer para funcionar de forma adequada. A operação básica, generalizando, do ICE para gerar trabalho baseia-se em um pistão preso a uma biela e no virabrequim, que se move para frente e para trás em um cilindro, transmitindo energia de gases queimados, combustíveis, em alta pressão e temperatura [25,27]. O mecanismo da geração de energia cinética a partir de uma reação no interior do cilindro é apresentado na **Figura 1**:

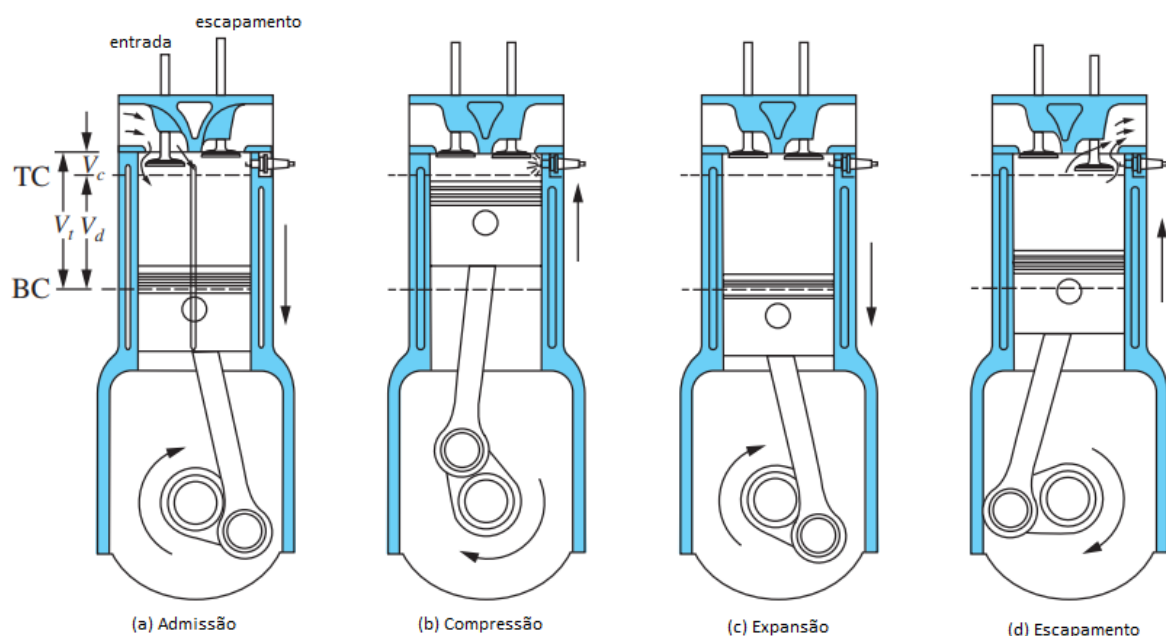
**Figura 1.** Geometria básica generalizada do funcionamento de um único pistão do motor de combustão interna.  $V_c$ ,  $V_d$  e  $V_t$  indicam os volumes de folga, deslocamento do pistão e do cilindro.



Fonte: (HEYWOOD, 2018)

A rotação do virabrequim produz um movimento cíclico do pistão. O sistema encontra-se em repouso na posição central superior, PCS, e na posição central inferior, PCI, quando o volume máximo ou mínimo do cilindro é alcançado. O volume mínimo é chamado de volume de folga,  $V_c$ . A variação do volume dentro do sistema com deslocamento do pistão,  $V_d$ , é a diferença entre volume total do cilindro,  $V_t$ , e  $V_c$  [27]. Normalmente, os motores operam em um ciclo de quatro tempos. Cada cilindro do motor requer quatro cursos (Figura 2) do seu pistão ou duas rotações do virabrequim para produção de trabalho:

**Figura 2.** Ciclos do motor quatro tempos.



Fonte: (HEYWOOD, 2018)

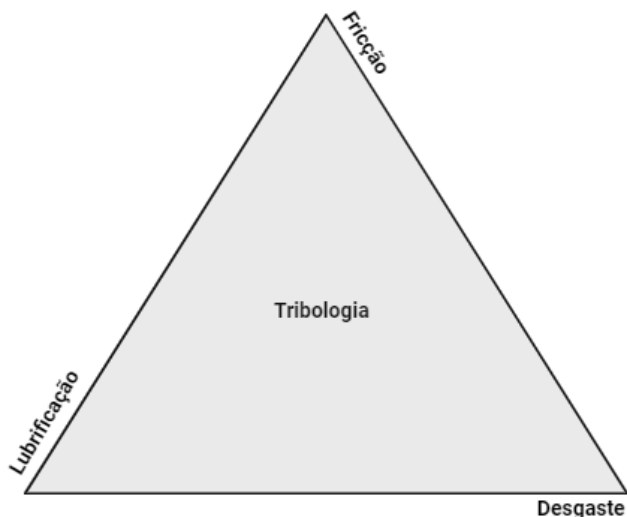
O primeiro curso, é admissão, que inicia em PCS e termina em PCI, o combustível e o ar são carregados para o interior do cilindro. O segundo, compressão, inicia-se com o pistão na posição PCI e termina em PCS. No final dessa etapa a combustão é iniciada e pressão do sistema aumenta rapidamente. Em sequência, a terceira etapa, curso de potência ou expansão, que começa com a posição em PCS e termina em PCI. Nessa fase os gases em alta temperatura e alta pressão forçam o pistão para baixo com trabalho superior 5 vezes a etapa anterior, resultando no movimento do virabrequim. No último curso, escapamento, à medida que o pistão se move entre PCI e PCS, os gases residuais da combustão saem do cilindro. Quando o

pistão se aproxima do TC a válvula de admissão se abre, logo após o TC, a válvula de escape e fecha, e o ciclo recomeça [27]. Nem todo trabalho realizado pelo pistão a partir da combustão no interior do cilindro é convertido em energia mecânica, parte é perdida com atrito dos componentes. Conseqüentemente, a fricção afeta diretamente o funcionamento e a vida útil do motor.

## 1.2. Tribologia

Os contatos superficiais dos componentes de um maquinário em movimento relativo e suas implicações (fricção, desgaste e lubrificação) são fenômenos descritos entre 3300 a.C. e 332 a.C., mais antigo que as primeiras engrenagens industriais e afetam as nossas vidas de diferentes formas (p.ex., transporte, alimentos, medicamentos e energia). O estudo desses fenômenos é chamado de tribologia<sup>a</sup> e é baseado na relação (**Figura 3**) entre os princípios: fricção, desgaste e lubrificação, e é frequentemente objeto de investigação em motores de combustão interna (ICE) [28,29]:

**Figura 3.** Representação dos 3 princípios da tribologia.



Fonte: Elaboração do autor

O contato recorrente entre duas ou mais peças resulta no fenômeno fricção, que de forma indesejável, pode culminar no desgaste dos objetos friccionados. O terceiro princípio, lubrificação, é forma que minimizar o desgaste, conseqüentemente, a perda de energia do sistema enquanto as peças se movimentam no maquinário [30,31]. Além do mais, a lubrificação é interpretada por tribologistas como um contrapeso dos outros dois primeiros princípios (fricção e desgaste) e é uma seção importante na atualidade para tribologia verde com estudo eco/biolubrificantes e suas implicações ambientais e sociais [32].

---

<sup>a</sup> A etimologia da palavra tribologia deriva do grego e significa o estudo do atrito, com o radical "τρίβω" (tribo), que se refere a "esfregar, atritar, friccionar", e sufixo "λόγος" (logos), que significa "estudo".



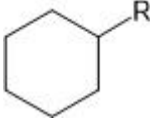
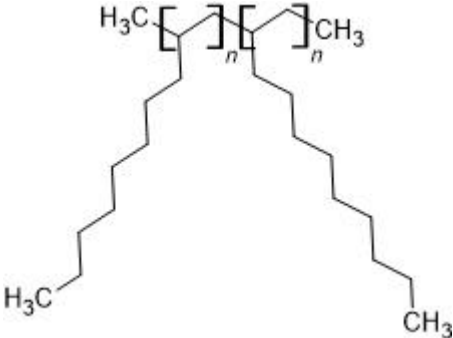
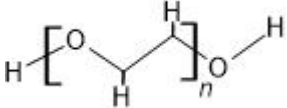
O sistema de lubrificação das peças móveis de um motor de combustão interna permite melhor eficiência mecânica e energética com a redução dos desgastes das peças, ocasiona resfriamento dos componentes com dissipação do trabalho de atrito e proteção de choque mecânico. Além disso, contribui para remoção de impurezas formadas com desgaste do lubrificante e com a queimas dos gases e permite o escoamento controlado de óleo e gás. O processo de lubrificação ocorre com suprimento de óleo em um sistema pressurizado. O óleo lubrificante ou óleo de motor flui da bomba injetora, atravessa todo sistema do motor de combustão interna e retorna para o reservatório, onde é trocado ou amostrado para avaliação [27,33,34].

### 1.2.1. Óleo lubrificante

Os óleos lubrificantes automotivos são fluídos viscosos formado da mistura de óleos básicos que apresentam moléculas de 18 a 40 átomos de carbono e com aditivos para aperfeiçoar alguma propriedade desejada do lubrificante, com primeiro sendo majoritário. Os insumos bases podem ser de origem mineral, vegetal ou sintética. Os óleos minerais são derivados do petróleo e correspondem uma grande parcela desses insumos [35–39].

Quanto a composição química e propriedades físicas, o Instituto Americano de Petróleo (API) classifica a formulação do lubrificante em cinco grupos, que são; grupos I - V. Os grupos I a III são hidrocarbonetos parafínicos e naftênicos derivado do processamento do petróleo, enquanto os grupos IV e V são compostos de polímeros sintéticos. Os óleos básicos do grupo I são originados do fracionamento do petróleo por destilação, seguido por extração com solvente para refinar, diferente do grupo II que passa por refino com hidrocraqueamento e hidroisomerização após a destilação. O grupo III passa por outra etapa posterior de hidrocraqueamento e hidroisomerização para aumentar o índice de viscosidade da mistura. Os grupos IV e V são lubrificantes sintéticos à base de polialfaolefinas (PAOS) e polialquilenoglicóis (óleos PAG). No quinto grupo também são inseridos outros insumos básicos não incluídos nos grupos anteriores óleos vegetais e os demais sintéticos [38,40,41]. Na **Tabela 1** encontra-se principais grupos funcionais e suas estruturas químicas gerais presentes nas moléculas dos óleos bases:

**Tabela 1.** As classificações do tipo de óleo lubrificante (API) com grupos funcionais e estrutura química geral dos componentes dos óleos bases.

Classificação (API)	Grupo funcional	Estrutura química geral
Grupo I - III	Hidrocarbonetos parafínicos	$R-C-C-C-C-C$ $ $ $C$ $ $ $C$ $ $ $R$
	Hidrocarbonetos naftênicos	
Grupo IV	Polialfaolefinas	
Grupo V	Polialquilenoglicóis	

Fonte: Elaboração do autor

### 1.2.2. Aditivos

O tipo de motor e performance requisitada irar indicar as propriedades do óleo base empregado na formulação do lubrificante e essas características podem ser adicionadas ao produto ou potencializadas [42,43]. Existem mais de uma dezena de insumos aditivos, que são classificados em função da sua finalidade, como o de desempenho, viscosidade e fluxo. Normalmente, o seu percentual em mistura com óleo base não ultrapassa o limite de 25 % [44]. Os aditivos usados para melhorar o

desempenho apresentam maior variedade, na **Tabela 2** são descritos alguns desses aditivos e sua função:

**Tabela 2.** Descrição química de alguns aditivos de performance e sua funcionalidade.

<b>Funcionalidade</b>	<b>Aditivo</b>
Antioxidante	Fenóis, aminas, fosfitos, compostos sulfurados
Antidesgaste	Ditiofosfato de metal, carbamato
Detergentes	Sulfonatos de Ca e Mg, Fenolatos, salicilatos
Dispersantes	Oligômeros de poliisobutileno e etileno-propileno com nitrogênio e/ou oxigênio como grupo funcional
Modificadores de atrito	Compostos de MoS, álcoois, ésteres, amidas de ácido graxos, etc
Antiembaçantes	Silicone e acrilato

Fonte: (HARPERSCHEID, OMEIS, 2006)

Existem diferentes substâncias químicas que podem atuar para melhorar o desempenho do óleo básico como lubrificante, contudo o mesmo aditivo pode ter mais de uma funcionalidade, uma função primária e outra secundária, como é observado com o composto químico dialquilditiofosfato de zinco (znDDP), que é um aditivo usado como antidesgaste, ao mesmo tempo que atua como antioxidante [42–44]. As formulações dos aditivos são complexas e podem ter combinações com interações dos efeitos sinérgicos e antagônicos, além de contribuir para contaminação do óleo base quando misturados de forma inadequada e sem controle.

### **1.2.3. Gerenciamento brasileiro de óleo lubrificante**

Em 2012, o Ministério de Meio Ambiente, atualmente Ministério do Meio Ambiente e Mudança do clima, e o Minas e Energia propuseram metas obrigatórias para coleta de óleo lubrificante usado ou contaminado (OLUC). Essas metas

estabelecidas devem ser efetivadas pelos produtores e importadores do material e se baseiam nas resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA nº 362, de 2005, e nº 450, de 2012, que abordam o recolhimento, coleta e destinação final de óleo lubrificante usado ou contaminado [45,46]:

*Art. 1º Todo óleo lubrificante usado ou contaminado deverá ser recolhido, coletado e ter destinação final, de modo que não afete negativamente o meio ambiente e propicie a máxima recuperação dos constituintes nele contidos, na forma prevista nesta Resolução [45].*

A cadeia de processo relacionado a logística, coleta, armazenamento e readequação do óleo lubrificante usado ou contaminado é regulamentada e fiscalizada pela Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis (ANP) em conjunto com o CONAMA por meio das portarias: ANP nº 125, ANP nº 127, ANP nº 128, ANP nº 911. Essas portarias estabelecem as normas para o recolhimento e destino, coleta e rerrefino e a regra de comercialização do OLUC rerrefinado, respectivamente [47–50].

Em 2023, o Brasil apresentou 78,09 % dos municípios com coleta de óleo, com a região sul apresentando melhor cobertura com 95,56 %, enquanto o nordeste apresentou somente 59,90 % de acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis e dados apresentados no Painel Dinâmico do Mercado Brasileiro de Lubrificantes. Em termos de volume total coletado de OLUC pelas regiões, o Estado Brasileiro ultrapassou a meta de coleta com 519.537,874 m<sup>3</sup> de OLUC. A região nordeste superou a meta de coleta (40 %) para ano de 2023 com 78.378,609 m<sup>3</sup> de óleo lubrificante usado ou contaminado mesmo não apresentando percentual elevado de centro de coletas. O painel gerenciado pela ANP exibe perfil de crescimento nos últimos anos, com expectativa de continuidade prologada, no volume de óleo lubrificante que é comercializado e coletado. Conseqüentemente, existe uma atenção para circunstância econômica e ambiental, principalmente, em função de algumas espécies químicas vestigiais presente no óleo lubrificante usado ou contaminado [51].

#### **1.2.4. Elementos contaminantes em óleo lubrificante**

A dinâmica de lubrificação dos componentes metálicos do motor é um mecanismo degradante para o óleo de motor que pode afetar as propriedades físico-

químicas e diminuir seu desempenho. Embora ocorra o aumento da concentração dos metais de desgaste com a contaminação ordinária dos insumos primários, aditivos e óleos básicos e processos químicos (corrosão), o processo de fricção em alta temperatura e pressão em que as peças são submetidas é o mais relevante [44,52]. Os atritos dos componentes do maquinário são classificados de acordo com seus mecanismos, que são: I) A formação e o corte de ligações adesivas entre asperezas de superfícies; II) O perfilhamento de um material mais macio por uma aspereza mais dura; III) Distorção plástica e formação de detritos [53]. Os três processos citados ocorrem no motor de combustão interna à medida que o sistema funciona, podendo existir simultaneamente, enriquecendo o óleo lubrificante com metais de desgaste [52,53].

Frequentemente, os elementos mais abundantes nas amostras de óleo de motor são Zn, P, Ca e S. Entretanto, a análise química elementar da amostra usada ou contaminada pode indicar outras espécies contaminantes de desgaste, fuligem, combustível e aditivos (**Tabela 3**). Os metais de desgaste podem ter diversas origens, contudo, sua causa majoritária pode ser indicada em função de um compartimento da máquina ou do motor [54].

**Tabela 3.** Elementos encontrados em óleo lubrificante usado e fonte de contaminação majoritária.

Classificação	Elemento	Fonte comum
Metais de desgaste	Fe	Camisas de cilindro, guias de válvulas, mancais virabrequim, eixo de comando de válvulas
	Cr	Pistões, camisas de cilindro,
	Pb	Metal do rolamento e nas vedações
	Cu	Resfriador de óleo
	Sn	Corrosão em anéis de pistão ou vedações
	Al	Pistão ou virabrequim

<b>Classificação</b>	<b>Elemento</b>	<b>Fonte comum</b>
	Ni	Metal do rolamento e da válvula
	Mn	Parede do cilindro
	Mo	Anéis de vedação
Contaminantes	Si	Sujeira, vedações e selantes, inibidor de líquido de arrefecimento
	Na	Contaminação por água salgada, contaminante aéreo
Aditivos	Mg	Aditivo dispersante de detergente, contaminante aéreo em alguns locais
	Ca	Aditivo dispersante de detergente, contaminante aéreo em alguns locais, contaminante de detergente de água
	Ba	Aditivo de lubrificantes sintéticos
	P	Antidesgaste
	Zn	Antidesgaste
	B	Lubrificação em alta temperatura

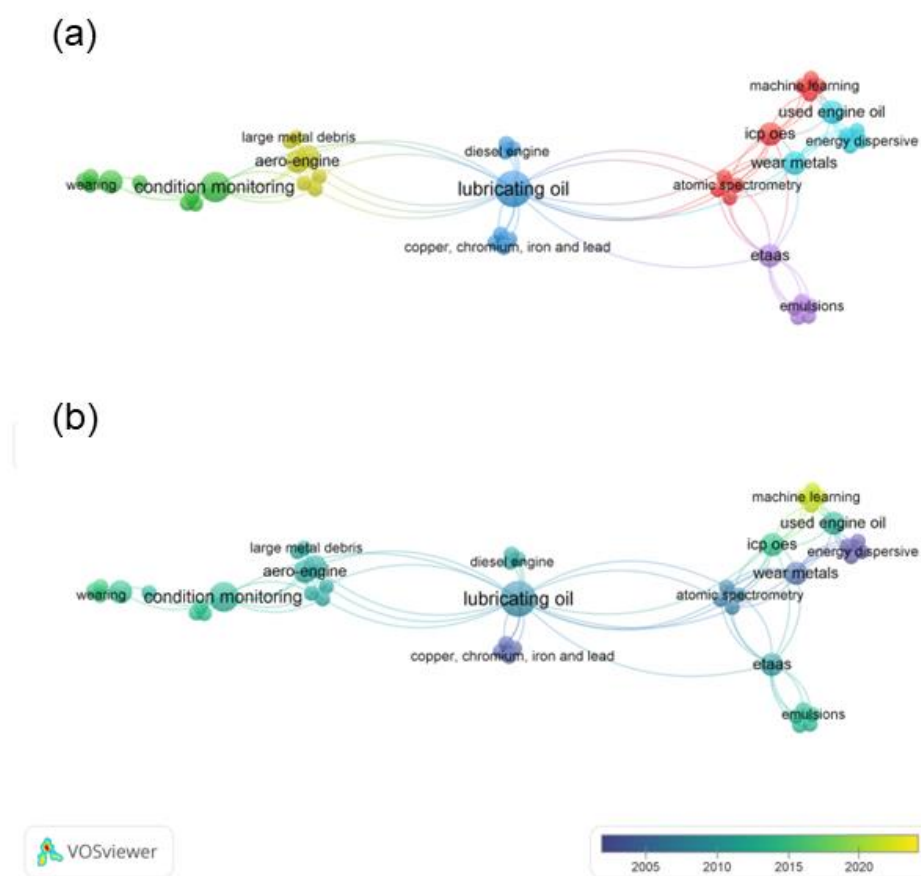
Fonte: (AHMAD, ALDELBARY, YOUNIS, 2018)

#### **1.2.4.1. Determinação de elementos de desgaste e contaminantes em óleo lubrificante**

Diferentes técnicas de análise podem ser exploradas para determinação de metais de desgaste em óleo lubrificante usado ou contaminado, contudo, a técnica analítica empregada para monitorar a amostra precisa ter boa capacidade de detecção de analitos em baixa concentração e apresentar característica multielementar para que se torne viável [22,23,54]. Nos últimos anos, diferentes trabalhos foram publicados na área de tribologia que estudam formas de quantificação dos analitos vestigiais em amostras de óleos lubrificantes usados em função do processo de fricção e desgaste. Um recorte de entradas científicas nas últimas duas

décadas na base de dados Scopus<sup>®b</sup> usando operadores lógicos booleanos (AND, OR e NOT) com restrição em entradas classificadas como artigo científico na área de química e limitado a documento com revisão paritária, direciona para um total de 42 documentos relevantes, que estão plotados em mapas bibliométricos por co-ocorrência utilizando as palavras-chaves apontadas pelos autores dos trabalhos para formação dos cluster e relação entre os termos (**Figura 4**):

**Figura 4.** Redes bibliométricas das palavras-chaves (Determinação elementar em óleo lubrificante) que tiveram ocorrências iguais ou superiores a 2 nos artigos científicos (Scopus<sup>®</sup>). (a) Rede visualização e (b) Rede de sobreposição.



Fonte: Elaboração do autor

A complexidade matricial e a importância econômica e ambiental do lubrificante e a presença de metais de desgaste que apresenta um grande potencial tóxico contribuem para que o termo que se refere amostra (óleo lubrificante) apresente máxima relevância, consequentemente, com maior peso, indicado pelo maior tamanho do círculo azul centralizado, além do mais, é o termo chave para formação

<sup>b</sup> Consulta realizada no dia 5 de janeiro de 2024.

do principal cluster. Termos relevantes que também aparecem na rede são as técnicas de espectrometria atômica baseadas nos fenômenos de absorção, emissão e fluorescência, assim como método de preparo de amostra para minimizar a complexidade da matriz (**Figura 4a**). Nas últimas duas décadas diferentes autores desenvolveram métodos analíticos para análise de lubrificante, destaca-se na rede sobreposição em escala cronológica (**Figura 4b**). Destaca-se no período trabalhos com diferentes estratégias analíticas, com alguns descritos na **tabela 4**, como a determinação de Cu, Cr, Fe, Pb e Zn por fluorescência de Raios-X por dispersão de energia (EDXRF) [55], Cu, Fe, Mn por espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS) [22], V, Ni, Cu, Cr, Pb, Mo, Ag e Fe por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ET AAS) [56,57], Fe, Cr e Ni usando espectrometria de emissão óptica por plasma induzido por laser (LIBS) [58], Mg, Cr, Ni, Cu e Pb explorando espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) [24], Ca, P, S e Zn por fluorescência de Raios-X por reflexão total (TXRF) [2] e Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, B, Ca, Mg, Mo, P, S, Sn, Zn, K, Na, e Si por ICP-MS e aplicação modelos de aprendizados de máquina como ferramenta para avaliar a vida útil de diferentes motores em função das concentrações dos analitos [59].

A espectrometria de absorção atômica em chama combinada a um método de préconcentração é a estratégia analítica mais explorada dentre as técnicas apresentadas para esse tipo de amostra por oferecer menos interferência e custo de aquisição e operacional para análise reduzido [3,22,60]. Contudo, a F AAS sofre com a capacidade de detecção e sua forma é sequencial que, impacta a frequência analítica. Esta última característica é agravada com obtenção de resposta por integração do sinal, forma contínua, já que requisita uma maior quantidade de amostra para a determinação dos analitos [61]. Uma alternativa à AAS, XRF E Ar-ICP para determinação de metais de desgaste em amostras de óleo lubrificante novo, usado ou contaminado que tem recebido atenção é a espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES) [15,62].



**Tabela 4.** Métodos analíticos empregados para determinação multielementar em óleo lubrificante.

Elementos	Preparo de amostra	Deteção	Curva analítica	Quantidade de amostra	LOD	Recuperação, %	Ref.
Ca, Mg e Zn	Análise direta	F AAS <sup>c</sup>	Padrão externo	1,0 g	1,3; 0,052 e 0,41 mg kg <sup>-1</sup>	80 – 120	[4]
Ca, P, S e Zn	Análise direta	TXRF <sup>d</sup>	Padrão interno	50 µL	2,4; 31; 17 e 0,3 mg L <sup>-1</sup>	99 – 111	[2]
Cu, Fe e Mn	EIEB	F AAS	Padrão externo	5,5 g	19; 70 e 8,2 µg kg <sup>-1</sup>	72 – 120	[22]
Mg, Cr, Ni, Cu, e Pb	EIEB	ICP-MS <sup>e</sup>	Padrão externo	3,45 g	0,420; 0,194; 0,093; 0,262 e 0,031 µg L <sup>-1</sup>	90 – 108	[24]
Ca, Mg, Zn	EIEB	F AAS	Padrão externo	4,2 g	40; 4,5 e 7,6 µg kg <sup>-1</sup>	98 – 116	[23]
Mg, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb, Ca, Cr e Al	Análise direta	FAAS	Padrão externo	-	0,0029; 0,052; 0,05; 0,033; 0,01; 0,073; 0,0092; 0,05 e 0,29 mg kg <sup>-1</sup>	-	[3]
Fe, Cu, Cr, Ni, e Pb	EIEB	ICP-MS	Padrão externo	2,0 g	-	95 – 105	[7]
Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni e Pb	Análise direta	ICP OES <sup>f</sup>	Análise com diluição de padrão	1,0 g	20; 10; 6; 20; 4; 30 e 200 ng g <sup>-1</sup>	91 – 108	[63]

<sup>c</sup> Espectrometria de absorção atômica em chama<sup>d</sup> Espectrometria de fluorescência de raios-X por reflexão total.<sup>e</sup> Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado<sup>f</sup> Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado.

### 1.3. Fonte de Plasma por micro-ondas (MWP)

A radiação eletromagnética emitida por gases parcialmente ionizados, plasma, é um objeto de estudo da espectroscopia e relevante na espectrometria de emissão atômica como fonte de atomização/ionização [64]. O plasma é caracterizado por um sistema com elevada temperatura e com energia excedente contendo moléculas, radicais, átomos, íons e elétrons livres com dinâmica energética ativa, uma vez que as espécies químicas presentes variam entre os estados fundamentais e excitados com emissão e absorção de energia. A equação algébrica de Planck ( $E = h\nu$ ) pode ser empregada para prever o comprimento de onda da radiação emitida pelo plasma e sua intensidade é em função da densidade numéricas das espécies e dos estados envolvidos. Os processos não radiativos, como as colisões, também estão presentes no sistema e é uma forma importante de transferência e dissipação de energia. A eficiência do processo não radioativo quando uma partícula com massa  $m$  e velocidade  $v$  sofre ao colidir com uma outra partícula com massa  $M$  pode ser interpretada pela seção de choque ( $\sigma(v)$ ) (**Equação 1**) [65]:

$$\sigma(v) = 2\pi \int_0^\pi \rho(v, \theta)(1 - \cos \theta) \sin \theta d\theta \quad (\text{Equação 1})$$

A redução do movimento, momento ( $p$ ), das partículas no plasma e mudança na direção ( $\theta$ ) pode resultar em colisões de acordo com **equação 1** e influenciar a dinâmica e distribuição energética do sistema [65].

Dentre as formas de geração de plasma, destaca-se os plasmas de micro-ondas (MWP) são gerados em um magnetron e operados em faixa de 1 a 5 GHz. Um cátodo incandescente emite elétrons que são conduzidos por uma cavidade composta por uma série de câmaras de ressonância arranjadas radialmente com um campo elétrico. Na espectrometria de emissão óptica, correntes na frequência ultra-alta (UHF) são geradas por ressonância e conduzidas a um guia de ondas por meio de um cabo coaxial. Em sequência, após aplicação da radiação de micro-ondas a um eletrodo, um campo magnético é originado em contato com um gás neutro e elétrons livres irão gerar e sustentar o MWP capacitivamente acoplada (CMP). Uma segunda abordagem mais difundida na espectrometria de emissão óptica é o plasma induzido por micro-ondas (MIP) gerado após a aplicação da radiação de micro-ondas em uma estrutura ressonante contendo gás neutro no seu interior. A transferência de energia

para o gás e os campos elétricos e magnéticos gerados no interior da cavidade ressonante produzem e sustentam o plasma [65,66].

A espectrometria emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES) é uma técnica espectroanalítica que alcançou seu espaço de aplicação na última década após uma singela modificação na cavidade no qual plasma era gerado e sustentado, que desde então passou a ser gerado por uma cavidade Hammer com íris ressonante [16,67]. Essa alteração para geração do plasma acarreta para o instrumento analítico figuras de mérito competitivas com custo atraente quando comparadas outras técnicas espectroanalíticas já estabelecidas [9–11,16,68].

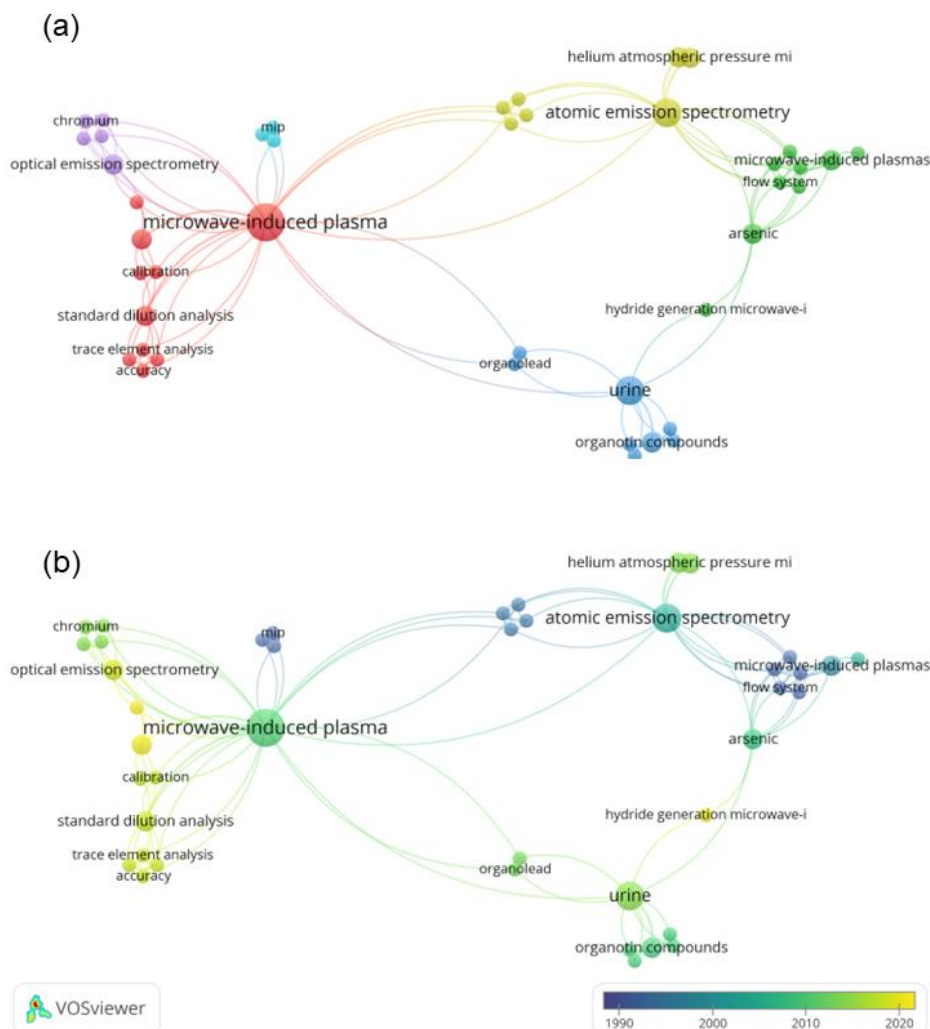
### **1.3.1. Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES)**

A espectrometria emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES) atual é caracterizada por adaptabilidade, flexibilidade, faixa linear de trabalho larga e por limite detecção alcançando a faixa de  $\mu\text{g L}^{-1}$  para determinação multielementar [10,11]. Diferentes trabalhos foram desenvolvidos nos últimos anos explorando o sistema de atomização baseado no plasma induzido por micro-ondas (MIP). Um recorte temporal das últimas 3 décadas para entradas científicas na base de dados Scopus<sup>®9</sup> usando operadores lógicos booleanos (*AND*, *OR* e *NOT*) com restrição em entradas classificadas como artigo científico relacionado a palavra chave “plasma induzido por micro-ondas” limitado a documento com revisão paritária, resultam em um total de 41 documentos relevantes, que estão plotados em mapas bibliométricos por co-ocorrência utilizando as palavras-chaves apontadas pelos autores dos trabalhos para formação dos cluster e relação entre os termos (**Figura 5**):

---

<sup>9</sup> Consulta realizada no dia 10 de janeiro de 2024.

**Figura 5.** Redes bibliométricas das palavras-chave (Plasma induzido por micro-ondas) que tiveram ocorrências iguais ou superiores a 2 presente nos artigos científicos (Scopus®). (a) Rede visualização e (b) Rede de sobreposição.



Fonte: Elaboração do autor

O item (palavra-chave) “*microwave-induced plasma*” no mapa (**Figura 5a**) é o de maior força de ocorrência por ser apresentar a nomenclatura específica da técnica analítica, além disso, é o termo com maior quantidade de link (20 %) em relação aos outros itens que são mapeados. Os itens baseados nos fundamentos da técnica, como termo “*emission*”, forma de introdução de amostra, “*hydride generation*”, forma de calibração, “*standard dilution analysis*” são outras palavras-chaves relevantes e vinculadas a popularização da espectrometria de emissão óptica por plasma induzido por micro-ondas.

O MIP OES foi introduzido como ferramenta analítica no mesmo período que as técnicas Ar-ICP e AAS, contudo o seu desenvolvimento foi mais lento e não teve

sucesso comercial até o começo da década de 2010 [9]. A estagnação inicial da técnica analítica baseado no plasma induzido por micro-ondas é visualizada no mapa de sobreposição (**Figura 5b**) com acúmulo significativo de trabalhos nos últimos anos. Nesse período pode-se destacar alguns trabalhos, como a quantificação de Cu, Fe, K, Mg, Mn, P e Zn em amostras de peixe [69], Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mg, Na, P, Sr e Zn em ração animal, ambas aplicações após a decomposição com ácido mineral, e flúor medindo emissão molecular de CaF em chá [70]. Também destaca-se no período modo de introdução de amostra com geração de hidreto na determinação de Pb em matriz aquosa com diferentes concomitantes [71] e arsênio total presente em urina [72], a forma alternativa de nebulização com diluição de aerossol no sistema de introdução de amostra para eliminar a interferência de elementos facilmente ionizáveis (EIE) presente em diferentes matrizes na determinação de Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Mn, Na e V [73] e estratégias de curva analítica, como multi-energia para correção do efeito de matriz na determinação de Ni, La, Mn, Ce e Co em resíduo de bateria [74] e Ag, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, K, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Si, Sn, Ti, V e Zn em óleo lubrificante por MIP OES explorando um preparo de amostra rápido e simples em tubo único baseado na formação de emulsão [62].

#### **1.3.1.1. Interferência espectral**

A emissão da radiação eletromagnética com energia coincidente com a do analito é uma forma de interferência independente da fonte de atomização, contudo, as técnicas com plasma são propícias a sua ocorrência. A interferência espectral pode ser classificada de acordo com sua essência: (1) Coincidência de linhas espectrais; (2) Sobreposição da base de linhas adjacentes; (3) espectro contínuo; (4) radiação difusa no interior do equipamento. A coincidência de linhas entre duas espécies é verificada quando o detector não apresenta capacidade de distinguir, resolução, para separar linhas do analito e de um concomitante, como as linhas 213,8 nm de Ni e Pb. A sobreposição da base de linhas adjacentes é agravada com uma linha intensa de concomitante que apresenta uma sensibilidade relativa elevada ou alta concentração na matriz. A terceira forma de interferência espectral é originada com componentes, espécies atômicas, radicais ou moléculas que permanece no plasma emitindo espectro contínuo na região da linha do analito [75].

A existência e magnitude da interferência espectral não está acoplada somente a matriz que é transportada para o plasma, mas também a composição

química primária do plasma e a sua temperatura. Para a MIP OES contemporânea onde o gás nitrogênio é usado para a geração e manutenção do plasma, notou-se que molécula de N<sub>2</sub> demanda energia para os processos de translacionais, rotacionais e vibracionais, enquanto o Ar empregado no ICP consome apenas no processo de translacionais. Conseqüentemente, a MIP OES trabalha em menor temperatura (5000 K) e estará sujeito a ocorrências de interferências espectrais, visto que o aumento da potência do magnetron no MIP OES não acarreta a elevação da temperatura do plasma de N<sub>2</sub>, diferente do que é observado o Ar-ICP [10,11,67,76,77].

A capacidade de detecção do N<sub>2</sub>-MIP sofre influência da sensibilidade e da emissão do sinal de fundo, que por sua vez é afetado pela complexidade da matriz que é introduzida no instrumento. A energia fornecida pelo plasma de N<sub>2</sub> é suficiente para excitação do átomo, dessa forma os espectros são enxutos quando comparados com ICP OES e são caracterizados por linhas atômicas e iônicas limitadas. No entanto, a característica nativa do plasma de N<sub>2</sub> combinada à composição da matriz pode ocasionar a permanência de compostos moleculares espectroscopicamente ativos que influenciam no sinal de fundo e impactam a seletividade com interferência espectral. As espécies moleculares NO, NH e OH são detectadas com frequência e originadas na dissociação do nitrogênio molecular e da reação da água com produtos do plasma. Além disso, C<sub>2</sub>, CH, C, CO<sup>+</sup>, CN, CS e SO também são observados no plasma de N<sub>2</sub> a depender da complexidade da matriz analisada [11,13,16,78].

#### **1.3.1.2. Interferência não espectral**

Os efeitos de interferências no plasma que não é baseado no fenômeno de interação entre uma partícula e radiação eletromagnética são categorizados em: (1) Interferências químicas, onde são constatadas nas formações de compostos ou radicais termicamente estáveis; (2) Interferências iônicas, que são verificadas com a presença de elementos facilmente ionizáveis. Ambas as interferências (1 e 2) são improváveis de ocorrer em Ar-ICP, mas é crítico para a N<sub>2</sub>-MIP; (3) Interferências de nebulização, física ou efeito de matriz, que são observadas quando a quantidade de amostra que é transportada pelo nebulizador varia com tempo. A irregularidade do transporte de massa é agravada com a presença de sais, compostos orgânicos e solventes, promovendo alteração na viscosidade, na tensão superficial ou na densidade da solução. Da mesma forma que a existência de ácidos minerais em altas concentrações também é uma interferente relevante para o transporte da matriz. O

processo de solvatação é outro aspecto significativo na interferência de nebulização quando se verifica diferença entre a volatilidade da matriz e do analito. Dessa forma, projeta-se que amostras orgânicas, como óleo lubrificante, experimentem maiores dificuldade para análise por espectrometria atômica [65,66,75,79–82].

O arranjo instrumental do MIP OES é uma ferramenta analítica propicia ao efeito de matriz. Adicionalmente ao sistema de nebulização, esse empecilho para aplicação também é complementado com alcance da menor temperatura do plasma de N<sub>2</sub>. Além disso, grande quantidade de energia do sistema é dissipada no processo (dessolvatação, volatilização, atomização, ionização e excitação) com a complexidade da matriz, resultando numa densidade energética menor e irregular, que por conseguinte, influenciara na precisão e exatidão dos resultados [9,10,16,68].

### **1.3.1.3. MIP OES e abordagem para incremento analítico**

Recentemente, pesquisadores de diversas áreas têm realizados esforços para aperfeiçoar o MIP OES e torná-lo mais robusto para amostras complexas em função do efeito de matriz e do sinal de fundo. Dessa forma, destaca-se 3 acessórios, o primeiro é o sistema de introdução de amostra multimodal (MSIS<sup>®</sup>) que simplifica a matriz antes do analito alcançar o caminho óptico. O MSIS<sup>®</sup> é empregado para determinação de elementos que formam hidretos voláteis [83–85]. O segundo acessório é o multinebulizador, que é uma adaptação no nebulizador monocanal que passa a ter duas entradas para líquidos independentes. Após a entrada dos dois líquidos nos canais periféricos separados ocorre uma mistura na forma de aerossol no interior do nebulizador em alta pressão, resultando numa melhor taxa reacional e eficiência de mistura. Em seguida, a mistura da amostra é carregada para o plasma de N<sub>2</sub> [15]. Ambos os sistemas apresentados são um avanço significativo na introdução de amostra para o interior do equipamento e resultam em menor sinal de fundo e limites de detecção inferiores. Por último, destaca-se o sistema controlador de gás externo (EGCM) que é empregado para adicionar oxigênio (O<sub>2</sub>) através da entrada de gás auxiliar da tocha ao plasma N<sub>2</sub>. Esse acessório minimiza o acúmulo de fuligem na tocha e reduz a intensidade de emissão das bandas moleculares contendo carbono com a oxidação da matéria orgânica presente na matriz na forma de CO e CO<sub>2</sub>. [14,86,87].

#### **1.4. Preparo de amostra para determinação multielementar em amostras complexas por técnicas espectroanalíticas**

A introdução direta de amostra complexa como estratégia para a determinação de constituintes inorgânicos por técnicas espectroanalíticas elimina a etapa do preparo de amostra, com redução do risco de contaminação, minimiza perda de informação e aumenta frequência analítica [88]. Entretanto, as formas convencionais de introdução direta de amostra apresentam algumas limitações com a complexidade da matriz, a volatilidade, inflamabilidade e imiscibilidade com água (incompatibilidade com a matriz da curva analítica). Exemplificando, o F AAS sofre com a estabilidade da chama com análise direta de amostra com alto teor de orgânicos, ET AAS apresenta dificuldade de introdução da amostra devido à baixa viscosidade e espalhamento excessivo da amostra durante o pré-tratamento térmico quando atomizadores aquecidos longitudinalmente são usados [89]. Além disso, os padrões orgânicos, essenciais em algumas situações, geralmente são instáveis, incompatíveis com a matriz aquosa, apresentam custo e potencial tóxico relativamente altos [88,89].

Encontram-se na literatura algumas aplicações sem o preparo de amostra mais elaborado para matrizes complexas na determinação de constituintes inorgânicos com diferentes fontes de atomização, tal como, ET AAS. Todavia, o sucesso da aplicação dessa técnica analítica é vinculado a etapas distintas (pirólise e temperaturas de atomização), além disso, existe a necessidade de usar um modificador químico em algumas situações para alterar a característica da matriz anterior a atomização, resultando em aumento da volatilidade ou no aumento da estabilidade térmica dos analitos com maior temperatura de pirólise [90–92]. Tendo como exemplo, o uso de paládio, que contribui para diminuir o tempo necessário para a análise de nafta, uma vez que permite que a amostra seja injetada na plataforma de atomização sem pré-tratamento da amostra na determinação de Hg [93]. O Pd também é empregado como modificador químico para determinação de Cu, Fe e V em amostras de petróleo por ET AAS [94], Co e V em óleo cru por HR-CS GF AAS [95] e juntamente com Mg para determinação de Pb em amostras de óleo cru por GF AAS [96]. Espécies químicas tensoativas podem ser usadas como modificadores para permitir o emprego de uma curva analítica mais simples com a diluição dos padrões inorgânicos. Também se encontram estratégias sem emprego dos modificadores, como na determinação de



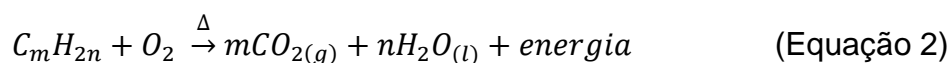
Cd, Cr, Cu, Pb e Ni em amostras de gasolina e gasóleo por ET ASS com o atomizador de filtro transversal aquecido (THFA). O uso do THFA torna-se desnecessário a aplicação dos modificadores químicos, mesmo para o Pb, que é muito volátil. Contudo, a calibração é realizada com padrões organometálicos [97]. A inutilidade dos modificadores também é observada quando os analitos não são facilmente volatilizados, como exemplo, na determinação de Si em nafta por GF AAS [98].

A análise química para determinação multielementar sem etapa de adequação da matriz com alto teor de orgânicos é uma alternativa para reduzir a propagação do erro. Contudo, a manipulação mínima como a dissolução em solventes ou emprego de amostragem em suspensão são formas de garantir resultado analítico satisfatório, reduzir a contaminação e melhorar a frequência analítica [99]. A complexidade da matriz e insumos auxiliares irão influenciar no grau de interferência no MIP OES, portanto, acessórios e estratégia para curva analítica são essenciais para análise direta, como foi observado na determinação de Cr, Ni, Pb e V em gasolina e etanol [86], Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Li, Mg, Pb e Sb em urina com EGCM [77], Al, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Sr, Zn, Ca, Mg, Na e K em cerveja empregando calibração com padrão interno [100] e Al, Cr, Cu, Mn, Ni e V em óleo lubrificante por meio do multinebulizador e explorando a calibração com diluição de padrão [15].

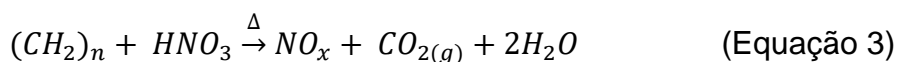
#### **1.4.1. Dissolução química de matriz orgânica**

Uma forma de adequar, simplificar e remover interferentes de uma matriz orgânica complexa para determinação por técnicas espectroanalíticas é a dissolução química ou decomposição total ou parcial dos seus componentes matriciais. Esses métodos já estão estabelecidos e podem ser classificados de acordo com os reagentes empregados e suas reações químicas, assim como com os aparatos associados. Entre os métodos de adequação da matriz, a dissolução química ou oxidação da matriz orgânica por via seca (**Equação 2**) é uma forma muito explorada, especialmente, para amostras de óleo e similares. Normalmente, a amostra é pesada em um recipiente adequado, como cadinho de cerâmica e aquecido a 400 – 700 °C, após oxidação da matriz orgânica com oxigênio presente na atmosfera, as cinzas são dissolvidas em ácido e analisadas por técnicas espectroanalíticas. O método é simples, pode ser realizado com forno tipo mufla, séries de amostras podem ser

trabalhadas no mesmo tempo e permite o uso de padrões inorgânicos diluídos para a curva analítica. Contudo, a forma mais comum do método de oxidação da matriz por via seca apresenta risco de contaminação, tempos prolongados e perda de elementos, como Pb, Mo, Fe e Ni, que são metais de desgaste em amostra de óleo lubrificante, em forma de espécies voláteis durante o processo [65,75].



Um caminho alternativo para o preparo de amostra é a dissolução química por via úmida, decomposição por via úmida, que pode ser realizado por rota alcalina, mas frequentemente é processada com ácido ou mistura de ácidos minerais, por isso denominado também de digestão. A capacidade de oxidação da matriz orgânica depende do ácido empregado ( $HCl < HNO_3 < HClO_4 < HCl/HNO_3$ ) e da temperatura de ebulição máxima permitida para o oxidante ( $HCl < HNO_3 < H_2SO_4$  e  $H_3PO_4$ ). Conseqüentemente, artifícios, como sistema fechado, além de evitar a contaminação, perda de analito e consumo excessivo de reagente, ocasionam aumento da pressão interna e favorece a termodinâmica da oxidação da matriz com aumento da temperatura dos ácidos. Contudo, o sistema fechado apresenta limitação na quantidade de massa com risco de explosão à medida que existe a formação e liberação de gases residuais. Entre os ácidos explorados para digestão, o nítrico (**Equação 3**) é o mais proeminente, além de ser um oxidante razoável, apresenta alto ponto de ebulição ( $\approx 120$  °C), não apresenta risco elevado de acidente, produz sais solúveis com os analitos e pode ser purificado de forma eficiente, e mais seguro com sistema sub-boiling, como exemplo.



Geralmente, recipientes empregados na dissolução química são feitos de politetrafluoretileno (PTFE)<sup>h</sup> com tampas rosqueadas e volumes variados para amplas aplicações. Contudo, para amostras complexas que necessitam de elevadas temperaturas, o PTFE pode ser inadequado por causa do seu ponto de fusão ( $\approx 320$  °C), logo, vasos mais resistentes como quartzo e vidro são preferidos quando não há

---

<sup>h</sup> Em alguns documentos, referem-se aos vasos de PTFE com seu nome comercial, Teflon® (fenômeno linguístico chamado de metonímia).

componentes matricial contendo silício na forma de silicatos [101,102]. A decomposição completa de uma amostra de óleo com ácido mineral é uma forma amplamente explorada na literatura como preparo de amostra (**Tabela 5**) e, é caracterizada por ser procedimento laborioso com aquecimento em altas temperaturas, necessita de ácido concentrados e agentes oxidantes fortes, em alguns casos, apresenta risco de contaminação e perda por volatilização [103].

**Tabela 5.** Metodologias com emprego de decomposição com ácido mineral em amostras complexas para determinação de espécies inorgânicas.

Amostra	Analito	Estratégia de decomposição	Deteção	Ref.
Óleo lubrificante	Ca, Cu, Mg, P S e Zn	Sistema fechado assistido por micro-ondas usando 150 mg de amostra, 3 mL de HNO <sub>3</sub> (65 %) e 0,75 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30 %) a 180 ° C.	ICP OES	[104]
Óleo combustível	V	Sistema aberto com 100 mg de amostra e 1 mL de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (98 %) e 1 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30 %) a 170 °C.	GF AAS	[105]
Óleo vegetal	Pb, Cd, Cr, Cu, Zn, Ni, Fe, Mn e Al	Sistema fechado assistido por micro-ondas com 500 mg de amostra, 6 mL de HNO <sub>3</sub> (65 %) e 1,5 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30 %) a 180 ° C.	ICP OES	[106]
Biodiesel	Ca, Mg, Na e K	Sistema aberto com 500 mg, 2 mL de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (98 %), 2 mL de HNO <sub>3</sub> (65 %) de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30 %) a 180 ° C.	F AAS	[107]
Óleo cru	Ni e V	Sistema fechado assistido por micro-ondas com 100 mg de amostra, 3 mL de HNO <sub>3</sub> (65 %) e 4 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30 %) a 180 °C.	ICP OES	[108]
Óleo de arroz	Pb, As, Cr, Cd, Zn, Cu e Mn	Sistema fechado assistido por micro-ondas com 1000 mg de amostra, 5 mL de HNO <sub>3</sub> (65 %), 3 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30 %) e 10 mL de água ultrapura a 180 °C.	ICP OES	[109]
Óleo vegetal	Ni, As, Cu, Fe Cd e Pb	Sistema fechado assistido por micro-ondas com 400 mg de amostra, 7 mL de HNO <sub>3</sub> (65 %), 1 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30 %)	ICP-MS	[110]

Amostra	Analito	Estratégia de decomposição	Deteção	Ref.
		% e 10 mL de água ultrapura a 160 °C.		

Fonte: Elaboração do autor

Os métodos certificados recomendavam, ainda indica em alguns casos, a decomposição de matrizes de óleo e derivados de petróleo com ácido sulfúrico em sistema aberto. Contudo, para esse tipo de amostra atualmente, popularizou-se o emprego de recipientes com alta pressão e isolado da atmosfera, sistema fechado. Consequentemente, permitindo procedimento com HNO<sub>3</sub> e com oxidante auxiliar, como o peróxido de hidrogênio [104,105,108,110]. A digestão da amostra em uma cavidade assistida por micro-ondas é uma das formas mais eficiente para a decomposição da matriz e que se destacou nos últimos anos. A energia transportada por uma onda eletromagnética na faixa de micro-ondas (300 a 300.000 MHz) não apresenta característica ionizante e nem a capacidade para alterar a estrutura molecular quando focalizada em um sistema contendo o reagente oxidante e amostra, ainda assim, sua energia é necessária para potencializar a ação dos oxidantes com fenômeno de migração ou condução iônica e rotação dipolo [111,112].

No entanto, os métodos baseados em digestão assistida por micro-ondas apresentam obstáculos relacionados à massa da amostra, que podem afetar a capacidade de deteção e quantificação dos analitos. Em decorrência, as técnicas mais sensíveis e de custo agregado elevado, como GF AAS, ICP OES e ICP-MS, são frequentemente requisitadas para esses fins analíticos ou procedimentos que permitam trabalhar com massas maiores para aumentar disponibilidade do analito. Contudo, pode ocorrer à deterioração da eficiência na decomposição e ruptura violentas do sistema, resultando em perda de material e acidentes [108,110,113]. Além disso, essa rota para o preparo de amostra requer equipamentos mais sofisticados, contendo sensores de pressão e temperatura e com tubos de digestão e rotores específicos para a características de amostra [111,112,114].

#### 1.4.2. Método de extração e pré-concentração

Uma metodologia considerada menos agressiva para o preparo de amostra, em termos da necessidade de reagentes oxidantes e de metodologias com altas pressões e temperaturas, são os métodos de separação de analito. Esses métodos

se fundamentam na transferência, extração, dos analitos da matriz original para uma matriz com maior adequação para introdução no equipamento, compatível com as propriedades dos reagentes da curva analítica e, em alguns casos, com menos concomitantes e interferentes. Os métodos baseados em extração são usados como artifício para melhorar, indiretamente, a capacidade de detecção das técnicas espectroanalíticas (pré-concentração), sobretudo, na determinação de elementos químicos em baixas concentrações ou elementos-traço independente da complexidade da amostra [115–117].

Os métodos de separação e pré-concentração têm sido empregados em diversos trabalhos na determinação de espécies inorgânicas em matrizes complexas por técnicas espectroanalíticas baseadas em fenômenos de absorção e emissão atômica. Dentre as estratégias em evidência para essas amostras, existe o uso da microextração em fase sólida magnética dispersiva (DMSPME) para determinação de Cu (II) por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) [118], aplicação da microextração em fase líquida HF-LPME com espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP OES) para determinação de Ag, Al, As, Mn e Ti [119], utilização do disco de papel composto por celulose com resíduo da destilação da amostra para determinação de Cu e Fe por espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDXRF) [120] e pré-concentração usando cascas de Moringa oleífera como bioadsorvente de Cu para determinação por F AAS [121].

A extração em fase sólida (SPE) é uma das estratégias mais utilizadas para separação e pré-concentração de analitos nas mais diversas amostras [122,123]. A sua vantagem está vinculada a sua versatilidade em função do analito na forma orgânica e inorgânica, devido à possibilidade de síntese e modificação da fase sólida, a exemplo da coluna preenchida com resina Dowex 50 W-x8 e Dowex 1-x8 com duplo leito para pré-concentração de Ag, Al, As e Cr e determinação por ICP OES [124]. A SPE é uma estratégia difundida na literatura, mas existem algumas limitações, como a necessidade do aumento no tempo de eluição para extração analítica, consumo alto de reagentes e eluente e custo elevado da fase sólida [125]. Contudo, a miniaturização do método proposto por Nomngongo & Ngila (2014) pode minimizar essas limitações e favorecer ainda mais aplicação, como é observada na determinação de Cd, Cu, Fe, Pb e Zn em amostras de gasolina e diesel, onde o uso da HF-SPME, que consiste na adição da fibra na amostra e agitação por 500 RPM, em seguida, a fase sólida é

removida e dissolvida com um solvente eluente e analisada [126]. Em um segundo trabalho, os mesmos autores descrevem a determinação Co, Cr, Mn, Ni e Ti em amostras de gasolina usando alumina em escala manométrica funcionalizada com [3-(2-aminoetilamino)-propil]-trimetoxissilano para microextração em fase sólida (SPME) [127]. Ambos os trabalhos descritos aproveitam a excelente capacidade de detecção da espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) para a determinação das espécies inorgânicas.

A estratégia mais simples que pode ser abordada para separação do analito é o aquecimento em sistema aberto da amostra líquida para evaporação da matriz seguida por dissolução ácida ou extração ácida dos resíduos depositado no fundo recipiente. Entretanto, esses métodos apresentam desvantagem relacionada à volatilidade da amostra. A rota com dissolução apresenta eficácia com amostras voláteis, como exemplo, gasolina. Enquanto, a extração perde eficiência com essas amostras e apresenta risco à segurança por ser altamente inflamável. Ainda, derivados pesados do petróleo contendo asfaltenos podem dificultar a separação das fases na extração [128]. Apesar das limitações, a extração ácida tem sido sugerida com sucesso para determinação de espécies inorgânicas. Isso ocorre principalmente quando existe emprego de equipamentos que auxiliam na dispersão das fases, aumentando a eficiência da extração, reduzindo o tempo de processo e melhorando os parâmetros analíticos do método. Um exemplo desse procedimento é proposto por Souza *et al.* (2006) para a determinação de Cr, Mo, Ti, V, Cd, Fe, Mn, Ni e Zn óleo bruto por ICP OES, a qual a amostra é misturada com HNO<sub>3</sub> concentrado e aquecido a 85 ° C durante 30 min. Em seguida, a mistura é transferida para um banho de ultrassom, permanecendo 15 min para extração total dos analitos para a solução ácida, por fim, a fase aquosa enriquecida é separada por centrifugação e analisada [129]. O mesmo autor e colaboradores descrevem o sucesso da determinação de Fe, Ni e V em asfaltenos por ICP OES usando a extração ácida assistida por ultrassom e discutem os efeitos da sonicação e da agitação de vórtice na dispersão da amostra orgânica em HNO<sub>3</sub> concentrado. Os dois procedimentos para dispersão do sistema foram comparados, e o fenômeno acústico de cavitação apresentou efeito significativo com um melhor resultado em função de repetibilidade e exatidão [130].

Uma alternativa para simplificar a matriz e melhorar a capacidade de detecção das técnicas espectroanalíticas sem que use um procedimento para a

decomposição da amostra são os métodos de separação em fase líquida, usualmente designado de extração líquido-líquido (LLE). Esses métodos consistem em misturar a amostra que apresenta matriz líquida com outro sistema líquido que atuara como meio extrator e apresentam diversas variantes e alguns dos mais relevantes para o tratamento de amostra complexas são os métodos convencionais, de extração ponto a ponto (CPE), microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME), microextração líquido-líquido dispersiva de fase reversa (RP-DLLME), microextração em fase líquida em gota única (SDME) e microextração em fase líquida com fibra oca (HF-LPME), assim como outras [131]. A LLE convencional e suas ramificações foram exploradas em diferentes matrizes complexas na forma RP-DLLME para determinação de Cu, Cd, Ni, Pb e Zn por F AAS [132], Cd, Cr, Mn e Ni por EDXRF [133] em óleo vegetal e Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, Pb e Zn em derivados de petróleo por ICP OES [134]. A separação em fase líquida na forma de DLLME pode ser associada a diferentes técnicas espectroanalíticas, incluindo a espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES), como é evidenciado na determinação Mo em amostra de carne de origem ovina [14] e, mais recentemente, na análise de óleo lubrificante para quantificação de elementos de desgaste (Cr, Cu, Mn, Mo e Ni) [135]. A DLLME reduz a quantidade de reagente, trabalha com pequenos volumes de fase extratora, com ácido diluído e melhora a capacidade de detecção do MIP OES. Contudo, a diferença significativa de viscosidade entre as fases acarreta menor interação entre os componentes, influenciando a partição dos analitos, além disso, o elevado fator de pré-concentração maximiza a extração de concomitantes orgânicos parcialmente solúvel em meio aquoso contribuindo para o sinal de fundo proeminente [135,136].

A eficiência da extração em fase líquida das espécies vestigiais em amostra de óleo lubrificante é elucidada com o fenômeno de partição e interfaciais entre as fases da amostra e do sistema extrator (**Figura 6**):

**Figura 6.** Partição do analito entre a fase orgânica da amostra e fase aquosa extratora.



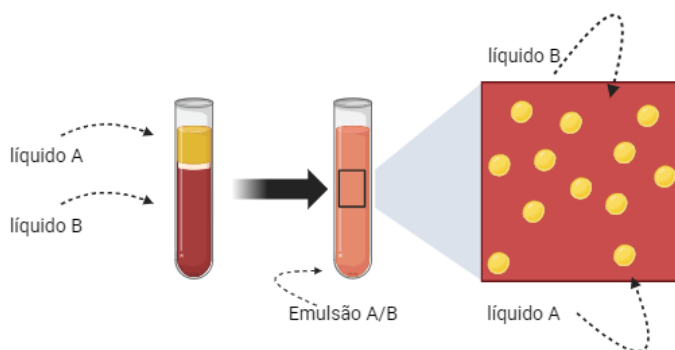
Fonte: (PAWLISZYN, 2012)

O enriquecimento da fase aquosa e equilíbrio do sistema são definidos em função das atividades dos analitos no meio, que podem ser aproximados para as próprias concentrações no meio aquoso e meio orgânico,  $C_w$  e  $C_o$ , respectivamente. A razão entre as atividades, conseqüentemente, entre as concentrações das espécies é a constante de equilíbrio,  $K_{wo}$ , que indica o favorecimento da extração em termos termodinâmicos. Para matrizes complexas como óleo lubrificante a partição dos analitos para fase aquosa depende de diferentes fatores, como temperatura, pressão, condições da matriz e concomitantes. Além do mais, fatores cinéticos definidos pelas constantes de dissociação, coeficiente de difusão, e agitação do sistema irão influenciar a partição. A complexidade da amostra também contribui com efeito de matriz, já que ocorre uma competição entre concomitantes para a fase aquosa, impactando a precisão e exatidão da técnica espectroanalítica [101,102,137].

### 1.4.3 Sistema emulsionado líquido-líquido

A mistura de dois líquidos imiscíveis (p. ex., água e óleo) ou parcialmente imiscíveis que forma componentes com dimensões na faixa de 1 nm a 1  $\mu$ m com aspecto homogêneo é um tipo dispersão coloidal classificada como emulsão, que é caracterizada por uma fase líquida dispersa em uma segunda fase líquida, meio de dispersão ou fase contínua (**Figura 7**), e por ser termodinamicamente instável e reversível em função da alta energia livre interfacial [103,138,139]. O seu uso no preparo de amostra complexa para determinação multielementar por técnicas espectroanalíticas é evidenciado na literatura nos últimos anos [140].

**Figura 7.** Representação geral de um sistema antes e após a formação da emulsão do tipo A/B, líquido A disperso no líquido B.



Fonte: Elaboração do autor

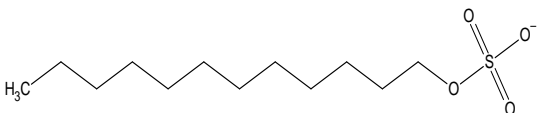
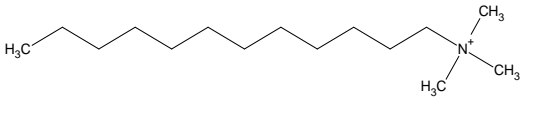
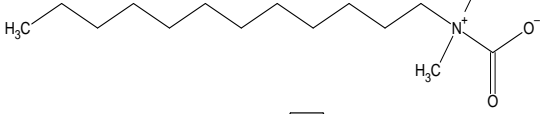
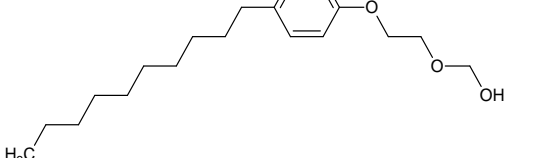


Ambos os líquidos (figura 7) apresentam a capacidade para fase dispersa e meio dispersante, desta forma, uma segunda representação para a figura 7 é B/A, onde o líquido B está disperso no líquida A [141,142]. A propriedade e os aspecto da emulsão formada são independentes das proporções das fases, mas são previsíveis com atuação de um terceiro componente (surfactante) no sistema coloidal de acordo com a regra de Bancroft na teoria de emulsificação [143].

### 1.4.3.1 Espécies químicas tensoativas

A interação superficial e diferentes formas de agitações de dois líquidos imiscíveis é o suficiente para formação do sistema emulsionado, contudo, a desordem do sistema ocasiona uma separação instantânea. O emprego de uma terceira espécie química que apresenta fragmentos na estrutura para interação favorável com ambas as fases favorece a manutenção do estado emulsionado por um período longo. Os agentes estabilizadores de emulsão mais comuns são denominados de surfactantes ou tensoativos e apresentam diferentes estruturas moleculares (**Tabela 6**) que poderão indicar a sua área de aplicação [103,144,145].

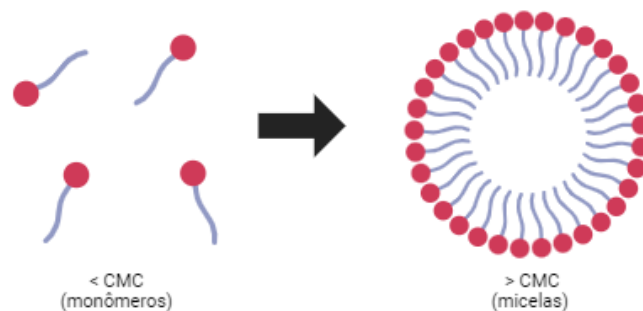
**Tabela 6.** Classificação dos surfactantes em função da sua estrutura típica com descrição de exemplo e aplicação.

Classe	Estrutura molecular típica	Exemplo	Aplicação
Aniônico		Lauril éter sulfato de sódio	Indústria têxtil (p. ex., beneficiamento de fibras de poliamida)
Catiônico		Cloreto de cetiltrimetilaônio	Produtos cosméticos (p. ex., condicionadores e cremes)
Anfotérico		Cocoamidopropil Betaína	Produtos cosméticos (p. ex., sabonetes e enxaguantes bucais)
Não iônico		Éster de sorbitol polietoxilado	Indústria agrícola (p. ex., pesticidas)

Fonte: Adaptação (Valasques *et al.*, 2017)

Convencionou-se representar os surfactantes na forma de R-X, na qual cada extremidade apresenta polaridade relativa ( $\vec{\mu}$ ) distintas com uma região com capacidade hidrofílica e outra hidrofóbica. Esse atributo “*dual*” dos surfactantes concede-lhe a capacidade de reduzir energias de sistemas com a formação de ambientes organizados, como exemplo das micelas (**Figura 8**). As micelas (p. ex., esférica) se formam quando a concentração do surfactante no meio ultrapassa um limite, que é chamado de concentração micelar crítica (CMC). A CMC para organização dos monômeros é específica e sofre influência da estrutura molecular do surfactante e é um artifício analítico valioso para extração ponto nuvem (CPE) [146].

**Figura 8.** Formação do sistema organizado na forma de micela esférica.

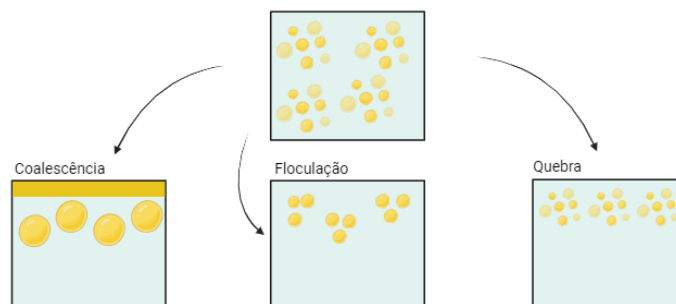


Fonte: Elaboração do autor

#### 1.4.3.2 Cinética de separação

A cinética de separação das emulsões pode progredir em segundos até anos, quanto maior o período, maior é a estabilidade do sistema. A ruptura dos sistemas emulsionados (**Figura 9**) pode ocorrer de diferentes formas, 3 formas independentes (coalescência, floculação e quebra) ou simultaneamente [139,147,148].

**Figura 9.** Formas de rupturas do sistema emulsionado.



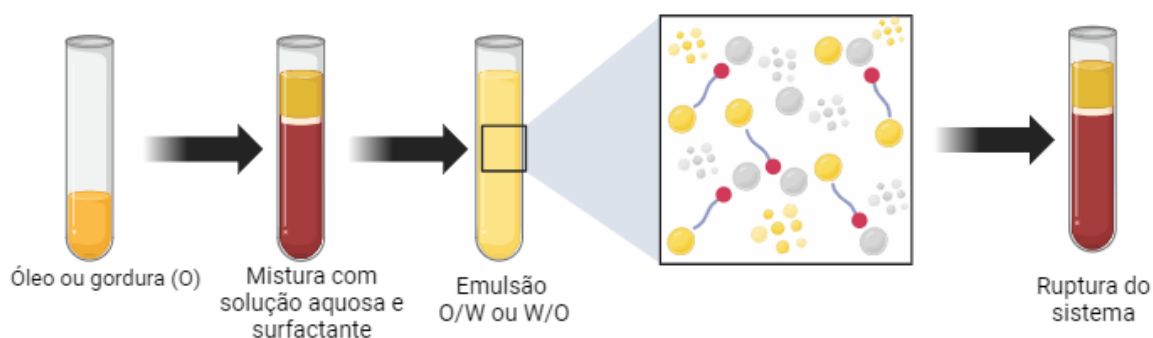
Fonte: Adaptação (TADROS et al, 2010)

A quebra é uma forma de ruptura do sistema relevante por acelerar a separação das fases quando se faz necessário. Uma perturbação ou força externa ao sistema (p. ex., transmissão de calor, força centrípeta, ondas mecânicas, eletromagnéticas e adição de reagentes) aumenta progressivamente a energia interfacial do sistema coloidal quando esses movimentos excedem o movimento térmico das gotículas<sup>i</sup>, retrocedendo-o para o sistema bifásico inicial [103,144,145]. A formação e ruptura do sistema emulsionado por quebra supervisionada é uma estratégia analítica expressiva para amostras de óleo e gorduras na última década.

### 1.4.3.3 Extração induzida por quebra de emulsão (EIEB)

Uma das estratégias que deriva da tradicional extração líquido-líquido (LLE) no preparo de amostra de óleos e gorduras é a extração induzida por quebra de emulsão (EIEB) representado na **Figura 10**. A EIEB é uma alternativa dos métodos que propõe o uso da emulsão para análise direta da amostra com dissolução em solvente orgânico [149,150].

**Figura 10.** Esquema geral para extração induzida por quebra de emulsão.



Fonte: Elaboração do autor

A ruptura (quebra) da emulsão para separação foi elaborada e proposta em 2010 no Brasil para determinação de Cu, Fe, Ni e Pb em diesel por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ET AAS) [151]. O método se baseia na ação de uma força externa na emulsão formada entre a amostra e uma solução aquosa acidificada de surfactante. A perturbação externa desestabiliza a emulsão, quebrando, formando um sistema multifásico dividido em óleo (amostra) e solução

<sup>i</sup> Movimento Browniano.

aquosa (fase extratora). A fase aquosa acidificada extrai os analitos por ter uma maior afinidade e o emprego do surfactante para formação da emulsão ocasiona componentes com dimensões próximo de 1nm, ampliando a superfície de contato entre as fases imiscíveis, logo, a partição dos analitos torna-se mais eficiente quando comparado com os métodos convencionais de LLE. Outrossim, a EIEB favorece o uso da curva de calibração com padrão inorgânico diluído em água ultrapura e possibilita a pré-concentrando quando o volume da fase aquosa for menor que o volume da amostra [152–154].

Aplicação da EIEB para as amostras complexas, como os derivados de petróleo e óleo lubrificante, são amplamente relatados na literatura (**Tabela 7**), principalmente, por eliminar a necessidade da destruição da matriz, uma vez que as espécies inorgânicas de interesse são transferidas e separadas da matriz complexa e por permitir uma calibração simples (curva aquosa). Entretanto, uso de solventes com potencial tóxicos para reduzir a tensão superficial da amostra e necessidade de diversas etapas são desvantagens descritas [155]. Sua aplicação para essas amostras abrange distintas técnicas de identificação dos analitos, como F AAS [156] e ICP-MS [152].

**Tabela 7.** Descrição de algumas estratégias baseadas na EIEB recentes empregadas na separação e pré-concentração em amostras complexas para determinação de espécies inorgânicas.

Amostra	Analito	Preparo de amostra	Deteção	Ref.
Óleo cru	Ba, Ca, Mg e Na	As amostras foram diluídas em xileno e misturadas com solução aquosa contendo 5 % de Triton X-100 e 10 % de HNO <sub>3</sub> . A quebra do sistema foi induzida por aquecimento (80 °C) e por centrifugação.	ICP-MS	[157]
Óleo lubrificante	Fe, Cu, Cr, Ni e Pb	A EIEB foi combinada a um banho de ultrassom. 2 g da amostra foi transferido para tubo falcon de 15 mL e adicionado 1 mL de HNO <sub>3</sub> (10 %). O sistema foi agitado em misturador tipo vórtex e sonicado por 7 min a 80 °C. Na segunda parte, adicionou-se 1 mL de surfactante Triton X-114, agitou o sistema por 30 minutos. A	ICP-MS	[158]

Amostra	Analito	Preparo de amostra	Deteção	Ref.
		quebra da emulsão foi induzida por um banho de água a 50 °C.		
Gasolina	Cd, Cr, Cu e Pb	Combinou a ultrassonicação com EIMB e SPE. A microemulsão foi formada com amostra, álcool n-propílico e com HNO <sub>3</sub> a 0.01 mol L <sup>-1</sup> . Uma solução-tampão de tris/HNO <sub>3</sub> o (0,1 mol L <sup>-1</sup> foi usada para induzir a quebra da microemulsão para ajustar o pH para o emprego da fase sólida na forma de nanopartículas.	EDXRF	[159]
Cimento asfáltico de petróleo	Co, Fe e Ni	0,08 g da amostra foi dissolvida com 1,5 mL de tolueno e 3,5 mL de óleo mineral e misturada com a solução extratora contendo 40% (v/v) de HNO <sub>3</sub> e 40% (v/v) de Triton-X-100. As emulsões foram quebradas por aquecimento logo após sua formação e os extratos aquosos foram coletados para análise.	GF AAS	[160]

Fonte: Elaboração do autor

As associações de métodos e miniaturização para otimizar a EIEB também tem sido relatado na literatura, como miniaturização combinada a extração fase sólida magnética (MSPE) por proposta por Meira *et al.* (2019) que, empregam nanopartículas magnéticas (MNP) na MSPE para determinação de Cd, Cr, Cu e Pb em amostras de gasolina por EDXRF. A microemulsão foi originada com gasolina como fase orgânica, álcool n-propílico como emulsificador e HNO<sub>3</sub> diluído como fase aquosa. Após a formação da microemulsão, tampão tris/ HNO<sub>3</sub> foi usado para quebrar a microemulsão e ajustar o pH simultaneamente. Em seguida, uma massa de nanoferrita CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> foi adicionada a fase aquosa após a quebra para separação e pré-concentração das espécies de interesse presentes. Após um período de contato com as nanopartículas, a fase sólida foi separada do sobrenadante usando um ímã e, após a secagem, a determinação dos analitos foi realizada diretamente [159]. O ultrassom também pode ser associado a EIEB na determinação Fe, Cu, Cr, Ni e Pb de amostras de óleo lubrificante por ICP-MS. Essa combinação empregou os efeitos de ambas as estratégias de extração para otimizar a difusão da solução ácida do surfactante no interior da fase oleosa e promover com mais facilidade o processo de separação do

óleo, resultando em uma extração eficiente das espécies inorgânicas com níveis de recuperação dos analitos entre 95,5 e 104,8% [158].

Um dos principais desafios da química analítica tem sido superar a dificuldade de adequar as amostras de modo que sejam compatíveis com as técnicas analíticas aplicadas para determinação elementar. Os óleos lubrificantes apresentam, uma matriz densa, notavelmente, complexa e heterogênea devido à alta carga de espécies orgânicas e viscosidade elevada. Portanto, o tratamento para esse tipo de amostra baseado na extração induzida por quebra de emulsão com intuito de remoção ou simplificação da matriz e concomitantes simplifica o arranjo instrumental da técnica analítica, reduzindo intensidade do sinal do fundo e melhorando o desempenho analítico como já foi relatado na literatura para determinação de Al, Ba, Cu, Cr, P, N, Ti e Zn em óleo vegetal [161]. Apesar da funcionalidade dessa junção analítica (EIEB e MIP OES) para determinação multielementar, a MIP OES ainda é vulnerável a interferência intrínseca a complexidade da matriz em amostras complexas e rica em informação química (metais de desgaste), como óleo lubrificante. Deste modo, a influência matricial e seu alcance é algo a complementar no estado da arte do entendimento de diferentes procedimentos para adequação da amostra para introdução no instrumento espectroanalítico fundamentado no plasma de N<sub>2</sub> induzido por micro-ondas atual (MIP OES). Além do mais, a junção EIEB com MIP OES extrapola o campo de fundamentos analíticos e passa ser uma possível rota para fornecer informações econômicas e socioambientais em função das concentrações dos metais de desgaste encontrados nas amostras de óleo lubrificante (tribologia analítica).

---

## ***Capítulo II: Otimização das variáveis de processo na extração induzida por quebra de emulsão associada à MIP OES para avaliação multielementar em amostras óleo lubrificante***

---

### **2. Introdução**

O tratamento de amostra é uma ferramenta primordial para análise de amostra complexa por MIP OES. A forma como amostra é manipulada para introdução no equipamento irá minimizar interferência, contribuindo com a melhora na precisão e exatidão do método analítico [9,10,16]. Diferentes estratégias podem ser empregadas com esse objetivo e a seleção da mais adequada irá depender da informação química contida na amostra e da sua faixa de concentração. Para óleo lubrificante, destaca-se a extração induzida por quebra de emulsão (EIEB). A EIEB pode ser fragmentada em 3 processos, formação de emulsão, partição dos analitos e operacional, nas quais os fatores intrínsecos ao sistema podem influenciar um dos processos ou todos simultaneamente. Deste modo, o estudo desses fatores e seus efeitos na resposta analítica do equipamento devem ser avaliados para que possa aperfeiçoar o preparo de amostra [19,22].

A avaliação sistemática dos fatores ou variáveis que afetam a EIEB para obter melhor partição dos elementos, melhor resposta analítica, frequência analítica e viabilidade econômica pode ser realizada de forma excludente, sequencial, ou simultânea [162,163]. A forma excludente, denominada univariada necessita de mais tempo e de maior número de experimentos, contudo é amplamente explorada para esse tratamento de amostra, como na determinação de As, Cr, Cu, Mn, Pb e V em óleo mineral por GF AAS [164], Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn em óleo vegetal por ICP OES [165] e Mg, Cr, Ni, Cu e Pb em óleo lubrificante por ICP-MS [24]. O estudo simultâneo dos fatores ou otimização multivariada também é uma rota relatada na literatura para EIEB na forma de Metodologia de Superfícies de Respostas (MSR), como na quantificação de Ca, Fe, Mg e Zn em óleo vegetal por HR-CS F AAS [166] e Mg, Ca, Zn e Na em manteiga de cacau por F AAS e F AES [61].

A MSR é uma forma eficiente de obter uma condição experimental ótima a partir de uma equação empírica, sem que necessariamente a condição tenha sido testada. Contudo, é necessário que o modelo matemático usado para descrever o sistema apresente qualidade satisfatória [163,167,168]. Dentre as MSRs com essas características evidentes destaca-se a Matriz Doehlert, que é marcada por ferramenta de modelagem que carece de um número pequeno de experimentos, além disso, proporciona economia no consumo de reagentes e tempo, com a possibilidade do deslocamento do domínio experimental [169,170].

Sendo assim, objetivo desta etapa foi estudar as variáveis de processo que afetam o fenômeno de partição na extração induzida por quebra de emulsão e a intensidade de emissão dos analitos na espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas empregando otimização univariada e multivariada com a Metodologia de Superfícies de Respostas para obtenção de uma condição experimental ótima global para determinação de Al, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni e Pb em amostras de óleo lubrificante.



## **2.1. Metodologia**

### **2.1.1. Reagentes e soluções**

Todos os reagentes utilizados nos experimentos foram de grau analítico. As soluções foram preparadas com água tipo I, que foi destilada e subsequentemente desionizada com resistividade  $> 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$  obtida num sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, EUA). Todas as amostras, soluções e padrões foram preparados em recipientes e objetos de vidro que tinham sido previamente descontaminados com  $\text{HNO}_3$ , 10 % (v v<sup>-1</sup>) durante pelo menos 24 h.

Para a preparação das amostras, foram utilizados  $\text{HNO}_3$ <sup>j</sup> (65%, m m<sup>-1</sup>) (Merck, Darmstadt, Alemanha), Triton<sup>®</sup> X-114<sup>k</sup> (Sigma-Aldrich, Milwaukee, EUA) e xileno<sup>l</sup> (Merck, Darmstadt, Alemanha) para a formação do sistema emulsionado. As curvas analíticas foram construídas a partir de diluições de padrões multielementares (Specsol e QuimLab Química e Metrologia, São José dos Campos, Brasil). Para os testes de adição e recuperação, foi utilizado o padrão organometálico multielementar (AccuStandard, New Haven, EUA).

#### **2.1.1.1. Amostragem**

As amostras de óleo lubrificante usado e novo foram coletadas em uma oficina automotiva na cidade de Itabuna (Bahia, Brasil) e codificadas com as letras “SLO” seguidas por números inteiros e armazenados em recipientes de polipropileno em um local fresco, seco e protegido da luz. As amostras foram homogeneizadas por agitação em banho-maria com temperatura controlada (30 °C) durante um período antes de serem utilizadas nos ensaios laboratoriais. Para otimização do método proposto foi empregada uma amostra complexa e representativa (SLO01) coletada de um contêiner de armazenamento de resíduo de uma oficina de reparos automotivos.

#### **2.1.1.2. Gerenciamento de resíduo**

Os resíduos das extrações foram separados e misturados em um recipiente inerte e encaminhado para tratamento. As amostras de óleo lubrificante analisadas foram misturadas e armazenadas em contêiner após os experimentos e entregue ao

---

<sup>j</sup> CAS 7697-37-2

<sup>k</sup> CAS 9036-19-5

<sup>l</sup> CAS 1330-20-7

centro de coleta de OLUK localizado em Itabuna (Bahia, Brasil) de acordo com a resolução do CONAMA nº 362, de 2005 [45] e portaria ANP nº 125, de 1999 [47].

### 2.1.2. Instrumentação e acessórios

Foi empregado um espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas, modelo 4200 MP-AES<sup>m</sup> (Agilent, Santa Clara, EUA) equipado com um gerador de nitrogênio modelo 4107 (Agilent, Santa Clara, EUA), uma bomba peristáltica de cinco canais, uma câmara de nebulização ciclônica de vidro de passagem dupla e um nebulizador pneumático modelo OneNeb<sup>®</sup> (Agilent, Santa Clara, EUA) para avaliação das bandas de emissão das espécies moleculares de interesse e dos analitos. As condições de funcionamento do MP-AES<sup>®</sup> são apresentadas na **Tabela 8**:

**Tabela 8.** Condições de funcionamento do equipamento para a determinação Al, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni e Pb por MIP OES após extração induzida por quebra de emulsão.

Parâmetros	Condições operacionais instrumental								
Frequência de micro-ondas, MHz	2450								
Potência do plasma, W	1000								
Tempo de estabilização, s	15								
Tempo de integração, s	5								
Correção do sinal de fundo	Auto								
	Condições operacionais para os elementos								
	Cu	Ni	Mo	Mg	Fe	Mn	Cr	Pb	Al
Comprimento de onda, nm	324,75	352,45	379,82	285,213	371,99	257,61	425,43	405,43	396,15
	4 (l) <sup>n</sup>	4 (l)	5 (l)	3 (l)	3 (l)	0 (l)	3 (l)	3 (l)	2 (l)
Posição de visualização	-20	-20	-10	0	20	-20	20	-10	0
Gás de arraste do nebulizador, L min <sup>-1</sup>	0,6	0,3	0,8	0,6	0,6	0,8	0,4	0,5	0,7

Fonte: Elaboração do autor

<sup>m</sup> MP-AES refere-se ao nome comercial do instrumento construído e distribuído pela Agilent Technologies, enquanto MIP OES é a sigla para a técnica analítica. É comum a confusão com os dois termos, logo, nesse trabalho, usaremos os dois com o emprego do símbolo de marca registrada (®) para o instrumento.

<sup>n</sup> Linha de emissão atômica.

Para a agitação do sistema emulsionado foi utilizado um agitador do tipo horizontal modelo 109-1 (Ethik Technology, Vargem Grande Paulista, Brasil). Para induzir a quebra da emulsão, foram utilizados um agitador magnético com aquecimento modelo SL 91 (Solab, São Paulo, Brasil) e uma centrífuga modelo SL 700 (Solab).

Para efeitos de comparação, a amostra de óleo lubrificante usado foi digerida utilizando um forno de micro-ondas modelo Mulihware 3000 (Antom Paar, Graz, Áustria). Após a decomposição, as amostras foram analisadas por ICP OES utilizando um espectrômetro modelo iCAPPRO10928 (Thermo Fisher Scientific, Waltham, EUA). O equipamento foi utilizado nas condições recomendadas pelo manual de operação: potência (1,25 KW), fluxo de gás de plasma (13,5 L min<sup>-1</sup>), fluxo de gás auxiliar (0,50 L min<sup>-1</sup>) e fluxo de gás de nebulização (0,50 L min<sup>-1</sup>), empregando câmara de nebulização ciclônica e detector do tipo dispositivo de injeção de carga (CID). Os comprimentos de onda utilizados para a determinação de Al, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni e Pb, respectivamente, 167,079, 267,716, 324,754, 238,204, 279,553, 257,610, 202,030, 231,604 e 216,999 nm.

### 2.1.3. Estratégia de otimização para o método proposto

A variável de processo tempo de extração<sup>o</sup> foi avaliado em um intervalo entre 0 e 60 minutos, utilizando uma oscilação constante com agitador horizontal. O procedimento empregado para extração foi realizado com 3,0 g da amostra SLO01, 100 µL de xileno e 5,0 mL da fase extratora (aquosa) contendo 2,0 mol L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub> e 5,5% (m m<sup>-1</sup>) de Triton X-114. A quebra do sistema foi induzida por banho de água a 90 ± 3 °C mais 5 minutos de centrifugação a 3000 rpm. Após a separação das fases, a fase aquosa foi recolhida e analisada por MIP OES para determinar Al, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni e Pb.

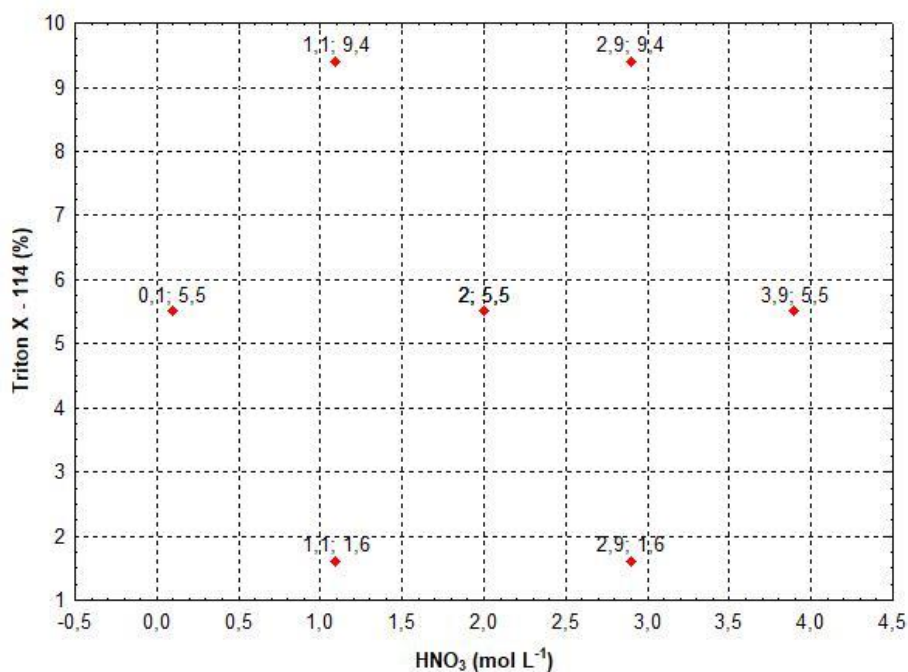
A Metodologia de Superfícies de Respostas (MSR) do tipo Matriz Doehlert foi explorada para estudar os efeitos das variáveis de processo de partição e emulsificação e as suas interações na extração induzida por quebra de emulsão. A concentração de HNO<sub>3</sub> foi estudada em cinco níveis, e a concentração do surfactante Triton X-114 foi estudada em três níveis. A **Figura 11** apresenta a matriz de planeamento com as concentrações reais das duas variáveis. Os dados obtidos da

---

<sup>o</sup> É o intervalo entre a formação e a indução da quebra do sistema emulsionado.

análise MIP OES foram convertidos em desejabilidade global e processados com o software Statistica® para o sistema operacional Windows™ v.10 (StatSoft, Tulsa, OK, EUA).

**Figura 11.** Domínio experimental para o delineamento matriz Doehlert com 2 fatores de processos que influenciam a formação da emulsão e partição dos analitos.



Fonte: Elaboração do autor

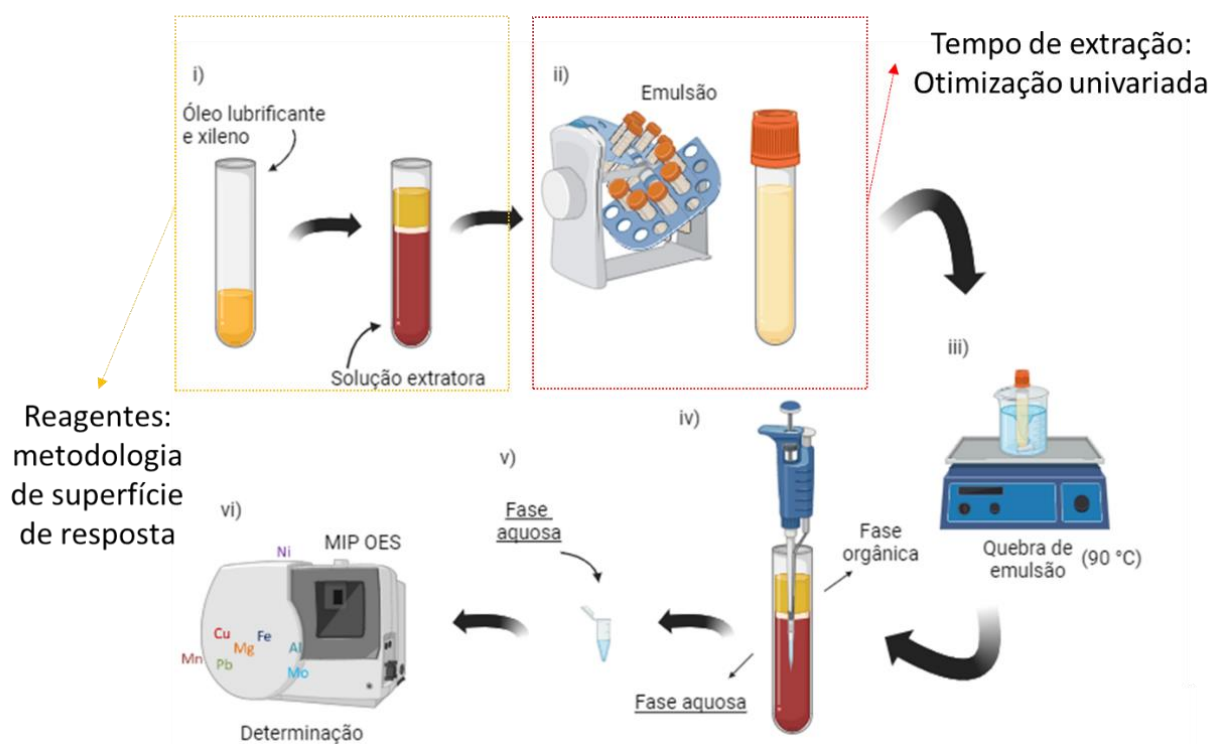
#### 2.1.4. Procedimento geral para extração induzida por quebra de emulsão

O procedimento do método proposto esboçado na **Figura 12** consistiu em adicionar 3,0 g da amostra SLO01 em um tubo de ensaio de vidro e misturar com 100  $\mu$ L de xileno. Em seguida, foram adicionados 5,0 mL da solução extratora nas condições otimizadas constituída por 2,80 mol L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub> e 3,0 % (*m v<sup>-1</sup>*) de Triton X-114. Após a formação da emulsão, o sistema foi agitado durante 40 min a 100 rpm usando um misturador horizontal e levado para induzir a separação de fases em um banho de água a uma temperatura de (90  $\pm$  2) °C com posterior centrifugação durante 5 min a 3000 rpm para complementar a separação de fases. Após a separação de duas fases distintas, a fase inferior, aquosa, foi recolhida com uma micropipeta e diluída numa proporção de 1 para 10 para ser analisada por MIP OES. Um branco<sup>p</sup>

<sup>p</sup> Re-emulsificação.

para o método foi elaborado com amostra de óleo empregada na otimização submetida a três extrações sucessivas e a uma quarta extração para recolher a fase ácida após o preparo de amostra baseado na extração induzida por quebra de emulsão.

**Figura 12.** Esquema geral para procedimento baseado na extração induzida por quebra de emulsão para avaliação multielementar em amostra de óleo lubrificante por MIP OES.



Fonte: Elaboração do autor

#### 2.1.4. Avaliação ecológica do método desenvolvido

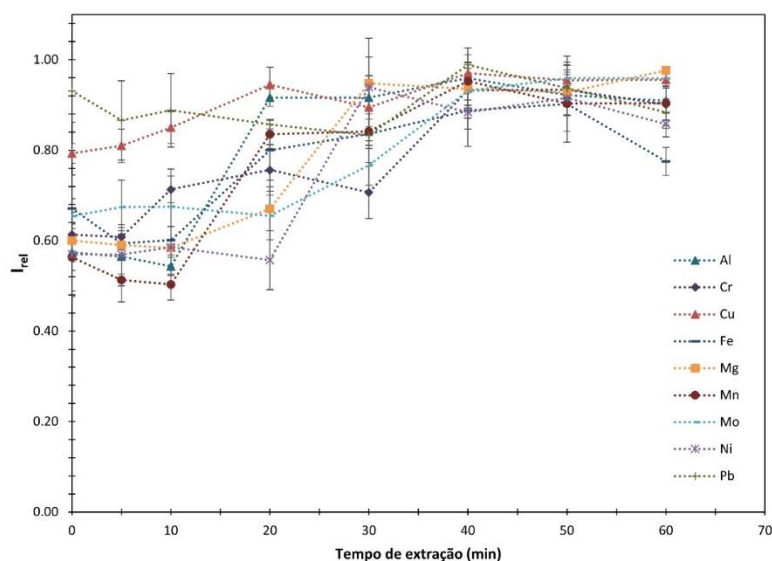
O método desenvolvido baseado na extração induzida por quebra de emulsão foi avaliado em função dos Princípios da Química Analítica Verde (GAC, do inglês *Green Analytical Chemistry*) e do preparo de amostra verde (GSP, do inglês *Green Sample Preparation*). Os resultados foram obtidos utilizando dois programas de acesso livre: *Analytical GREENness* (AGREE) e *Analytical greenness metric for sample preparation* (AGREEprep) [171,172].

## 2.2. Resultados e discussão

### 2.2.1. Influência do tempo de extração

O tempo de extração é um fator que influencia a eficácia da partição de forma distinta para os elementos avaliados. Em geral, tempos de extração mais longos favorecem a partição dos analitos. No entanto, esse tempo não pode ser excessivo, pois tempos longos não se justificam com um ganho na eficiência da extração e impacta a frequência analítica, além disso, pode contribuir para o aumento substancial de concomitantes [61]. Desta forma, o tempo de extração foi estudado em 8 níveis entre 0 e 60 min, utilizando uma agitação constante num agitador horizontal (**Figura 13**):

**Figura 13.** Efeito do tempo de extração da extração induzida por quebra de emulsão na intensidade relativa do sinal ( $I_{rel}$ ),  $n=3$ .



Fonte: Elaboração do autor

Para a região experimental estudada, o tempo de extração é um fator que influencia a partição dos metais de desgaste na EIEB e intensidade do sinal dos analitos no MIP OES. A realização da extração induzida por quebra de emulsão com tempo zero (0) apresentou a menor taxa para a partição dos analitos em função da intensidade emissão relativa, conseqüentemente, os elementos avaliados necessitam de tempo para clivagem e para geração de espécies hidrofílicas, que são solúveis na fase extratora (aquosa). A eficiência de extração apresenta a melhor resposta à medida que o tempo de contato entre as fases imiscíveis aumenta, para o

procedimento estudado foi selecionado o tempo de 40 min para a extração analítica em função da intensidade relativa de todas as espécies de interesse. Esse tempo ótimo obtido para os 9 elementos é compatível com outros trabalhos que estudaram a extração induzida por quebra de emulsão em amostras de óleo [7,24].

### 2.2.2. Otimização multivariada da extração induzida por quebra de emulsão

Depois de estudar o tempo de extração e selecionar a condição ótima, foi utilizada a Metodologia de Superfícies de Respostas (MSR), aplicando a modelagem da matriz Doehlert para otimizar a concentração de HNO<sub>3</sub> e de Triton X-114 na extração induzida por quebra de emulsão. A MSR adotada nesse trabalho apresenta uma eficiência de cerca de 10 % superior que as outras para 3 fatores independentes. A eficiência melhora (duplica) com 2 fatores (ácido e surfactante), e esse aspecto é relevante para um modelo empírico alimentado com 9 variáveis dependentes [169].

A concentração (mol L<sup>-1</sup>) de HNO<sub>3</sub> foi o fator estudado em 5 níveis, uma vez que é o principal fator responsável pela clivagem, dissolução e extração das espécies químicas avaliadas por MIP OES. O segundo fator, o surfactante, é responsável por aumentar a interação entre as fases imiscíveis e prolongar a existência do sistema coloidal e a sua influência na extração dos analitos, apresentando efeito de menor magnitude quando relacionado com o ácido na região experimental avaliada [17,61]. Conseqüentemente, a concentração de Triton X-114 foi estudada em 3 níveis. A resposta dos elementos para cada ensaio foi convertida em uma desejabilidade individual,  $d_i^q$ , (**Equação 4**)<sup>r</sup> e geral, OD, (**Equação 5**)<sup>s</sup> para obtenção de uma multiresposta. O projeto experimental a MSR, as respostas analíticas (y) e a desejabilidade global estão descritos na **Tabela 9**.

$$d_i = \begin{cases} 0 & \text{se } y < L \\ \left(\frac{y-L}{T-L}\right)^s & \text{se } L \leq y \leq T \\ 1 & \text{se } y > T \end{cases} \quad (\text{Equação 4})$$

$$OD = \sqrt[m]{d_1 d_2 \dots d_m} \quad (\text{Equação 5})$$

<sup>q</sup>  $0 \leq d_i \leq 1$ .

<sup>r</sup> L, menor valor aceitável para a resposta (y); s, peso para a resposta; T, o maior valor obtido para a resposta.

<sup>s</sup> OD, média geométrica das desejabilidades individuais.

**Tabela 9.** Matriz experimental para a Metodologia de Superfícies de Respostas (MSR), com valores codificados e reais empregado na otimização da extração induzida por quebra de emulsão.

experimento	Fatores		Al	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Mo	Ni	Pb	Desejabilidade Geral (OD)
	HNO <sub>3</sub> , concentração, mol L <sup>-1</sup>	Triton X-114 concentração, % (m v <sup>-1</sup> )	c/s									
1	2,0 (0)	5,5 (0)	48219	2318	153307	55660	2741938	14214	60161	5901	1971	0,7063
2	2,9 (0,5)	1,6 (-0,866)	54774	2135	170463	55618	2471134	14467	79619	5957	1915	0,7960
3	1,1 (-0,5)	9,4 (0,866)	33657	1956	102718	49641	2169041	13179	70867	5572	2016	0,3722
4	0,1 (-1)	5,5 (0)	30460	1723	89192	43832	2004445	9844	54127	4255	1626	0,0000
5	2,0 (0)	5,5 (0)	53515	2369	149885	49044	2288820	16359	68622	5910	2183	0,7285
6	2,9 (0,5)	9,4 (0,866)	53032	2167	114863	53900	2439173	12169	78460	5649	1988	0,6314
7	1,1 (-0,5)	1,6 (-0,866)	37403	1998	117504	52608	2354457	12458	74113	4342	1891	0,3592
8	3,9 (1)	5,5 (0)	42730	2239	113734	52955	2565743	14782	73487	5690	1795	0,5933
9	2,0 (0)	5,5 (0)	51933	2158	143159	57438	2516320	13076	68583	5720	1890	0,6809

Fonte: Elaboração do autor



### 2.2.2.1. Avaliação do modelo empírico

A avaliação da superfície de resposta foi realizada por meio da análise de variância (ANOVA), comparando as fontes de variações decorrentes dos níveis estudados e a flutuação aleatória das respostas. O modelo empírico quadrático descrito na **Tabela 10** mostrou-se aceitável devido à significância da regressão e à qualidade do modelo ( $p < 0,05$ ),  $F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$ , e sem evidências de falta de ajuste,  $F_{\text{calculado}} < F_{\text{crítico}}$ .

**Tabela 10.** Análise de variância para modelo quadrático utilizando a desejabilidade global para otimização Doehlert, para nível de confiança de 95 %.

	Fonte de variação	SQ <sup>t</sup>	gl <sup>u</sup>	MQ <sup>v</sup>	F <sub>calculado</sub>
Modelo quadrático	Regressão	0.023	5	$4.618 \times 10^{-3}$	9.4
	Resíduo	$1.474 \times 10^{-3}$	3	$4.91 \times 10^{-4}$	-
	Falta de ajuste	$9.071 \times 10^{-4}$	1	$9.071 \times 10^{-4}$	3.2
	Erro puro	$5.671 \times 10^{-4}$	2	$2.836 \times 10^{-4}$	-
	Total	0.330	8	-	-

Fonte: Elaboração do autor

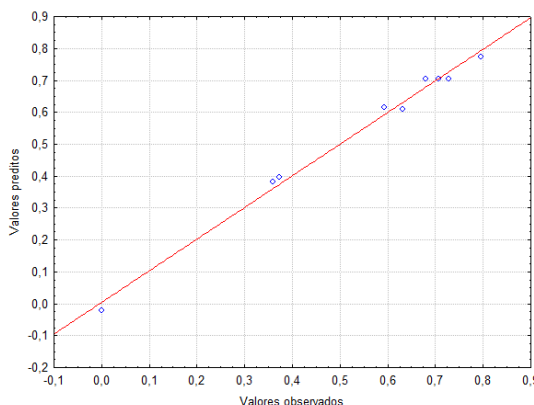
O modelo matemático (**Equação 6**) selecionado para prever o sistema avaliado apresentou uma correlação satisfatória entre os valores experimentais e os previstos (**Figura 14**), com um coeficiente de determinação de 0,9844.

$$-0,3154_{\pm 0,0567} + [HNO3]0,6900_{\pm 0,03141} - [HNO3]^2 0,1132_{\pm 0,0060} [TX114]0,0690_{\pm 0,0140} - [TX114]^2 0,0049_{\pm 0,0011} - [HNO3] \times [TX114]0,0127_{\pm 0,0034} \quad (\text{Equação 6})$$

<sup>t</sup> SQ, soma quadrática;  
<sup>u</sup> gl, grau de liberdade;  
<sup>v</sup> MQ, média quadrática;

Além disso, a verificação do resíduo indicou uma distribuição aleatória. Por conseguinte, este modelo apresentou-se ajustado aos dados experimentais e explica o comportamento dos conjuntos de dados no domínio experimental.

**Figura 14.** Valores previsto pelo modelo versus valor observado experimentalmente.

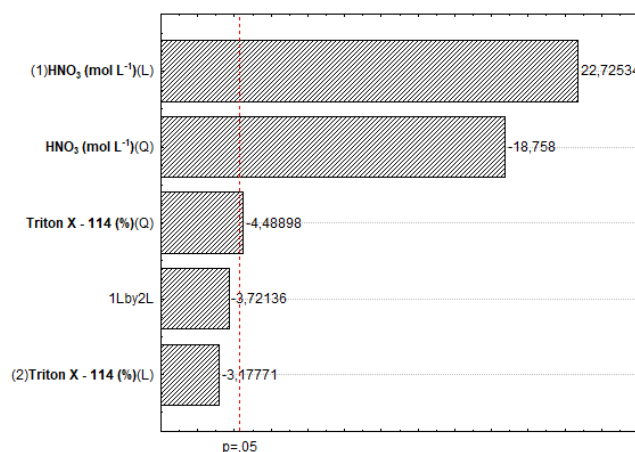


Fonte: Elaboração do autor

### 2.2.2.2. Interpelação química do modelo empírico

A concentração do ácido, consequentemente, o fenômeno de partição das espécies vestigiais, foi o termo mais significativo para o modelo empírico na região experimental estudada, de acordo com a avaliação do gráfico de Pareto (**Figura 15**). Consequentemente, foi adequado o estudo dessa variável de processo em 5 níveis. A MSR foi aplicada para visualizar como o sistema flui em diferentes níveis dos fatores estudados e para obter as melhores condições experimentais para a extração dos analitos. A superfícies de resposta para o modelo desenvolvido é apresentada na **Figura 16**.

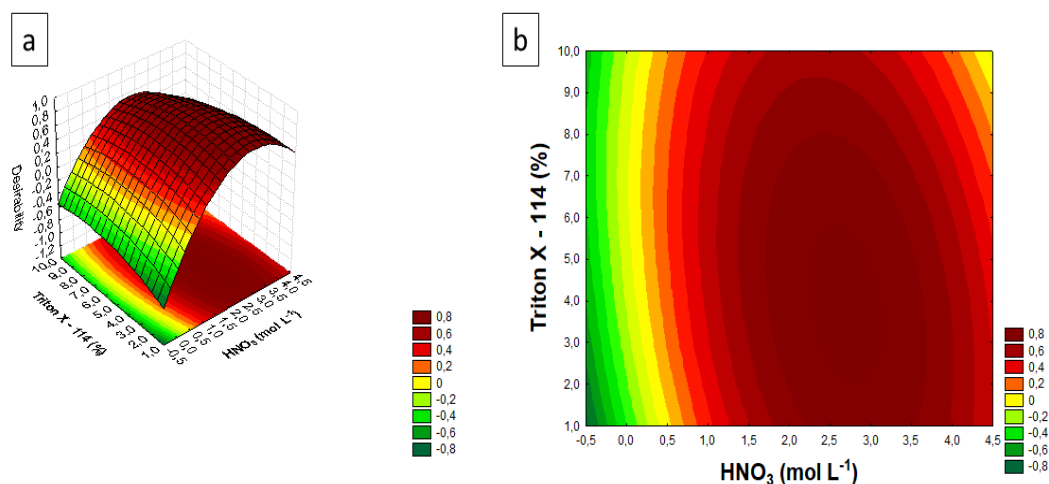
**Figura 15.** Gráfico de Pareto com efeito padronizado.



Fonte: Elaboração do autor

Considerando que o  $\text{HNO}_3$  e sua forma ionizada em solução é responsável pela partição das espécies entre os meios imiscíveis, o aumento da sua concentração maximiza a eficiência da extração. Entretanto, em altas concentrações, o ácido pode inibir a formação da emulsão com ação eletrostática mais proeminente, efeito “*salting-out*”<sup>w</sup>, reduzindo a eficiência da partição das espécies químicas de interesse. Essa observação experimental também foi verificada e discutidas em outros trabalhos publicados com extração induzida por quebra de emulsão [22,23].

**Figura 16.** (a) Superfícies de Respostas, e (b) gráfico de contorno para os fatores estudados na extração induzida por quebra de emulsão utilizando a matriz Doehlert.



Fonte: Elaboração do autor

### 2.2.2.3. Determinação do ponto crítico

Para obter os valores críticos, foi aplicada a estratégia da função de desejabilidade. O último conjunto de gráficos da **Figura 17** resultou nos níveis dos fatores que indicaram a maior OD ( $\approx 0,82$ ), com uma perda de rendimento de 18 % para os 9 metais de desgaste na região experimental avaliada. Assim, os valores experimentais para a aplicação da EIEB em óleo lubrificante para a determinação de Al, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni e Pb por MIP OES são:  $2,80 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{HNO}_3$  e  $3,0\%$  ( $m v^{-1}$ ) de Triton X-114.

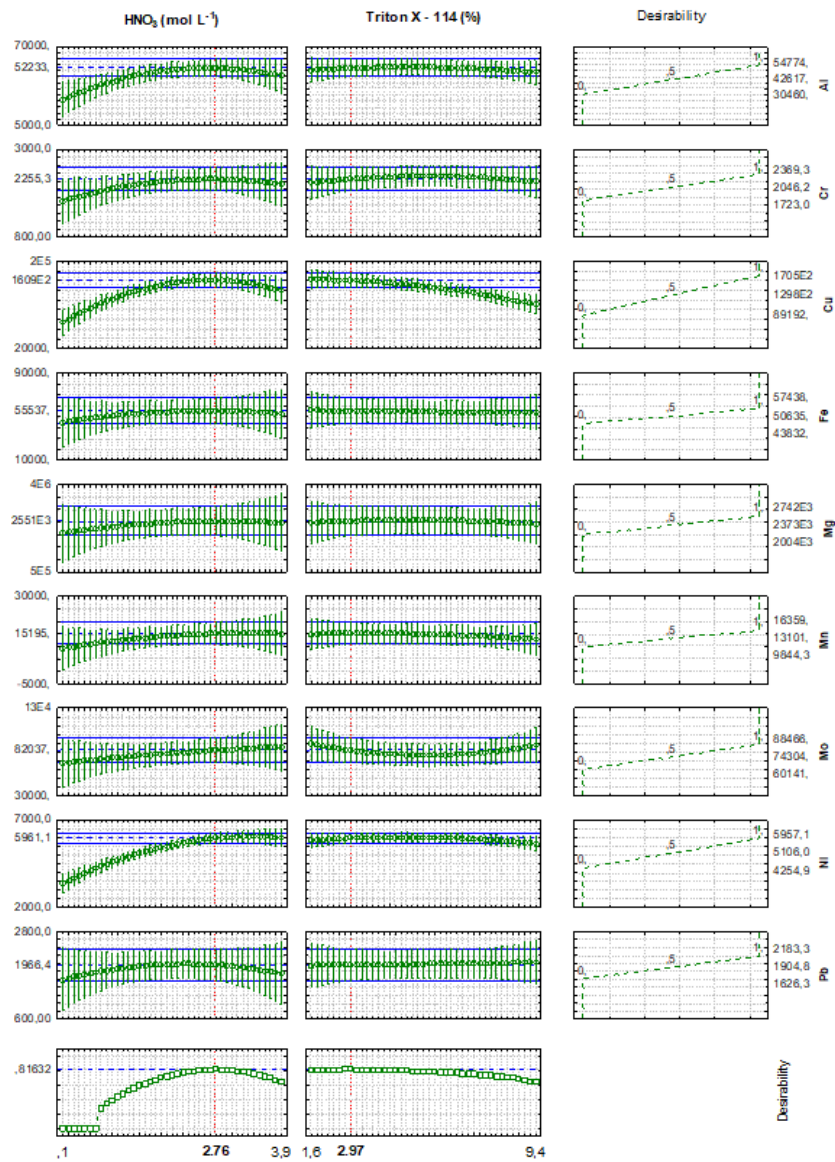
Subsequentemente, a extração induzida por quebra de emulsão foi realizada em triplicata com valores críticos na amostra usada na otimização multivariada para avaliar a capacidade prevenida do modelo quadrático na avaliação de Al, Cr, Cu, Fe,

<sup>w</sup> O efeito “*salting*” é fenômeno químico dividido em duas formas antagônicas, (I) “*salting-in*”, quando uma pequena quantidade de uma espécie iônica é adicionada ao meio e (II) “*salting-out*”, quando uma quantidade elevada de uma espécie iônica é adicionada ao meio.

Mg, Mn, Mo, Ni e Pb em amostra de óleo lubrificante. O valor de *t* de *Student* calculado (-3,36) foi maior do que o valor *t* *Student* crítico (-4,04) a um nível de confiança de 95 %, mostrando que não há diferença significativa entre a OD prevista (0,8163) e a resposta experimental (0,7521 ± 0,0386).

Consequentemente, o modelo quadrático apresentou uma capacidade de previsão satisfatória e pode ser aplicado com eficácia para análise de óleo lubrificante usado por MIP OES após a extração induzida por quebra de emulsão no domínio experimental.

**Figura 17.** Perfis para os valores de desejabilidades previstas, individuais e globais para cada fator na otimização da extração induzida por quebra de emulsão utilizando a matriz Doehlert.

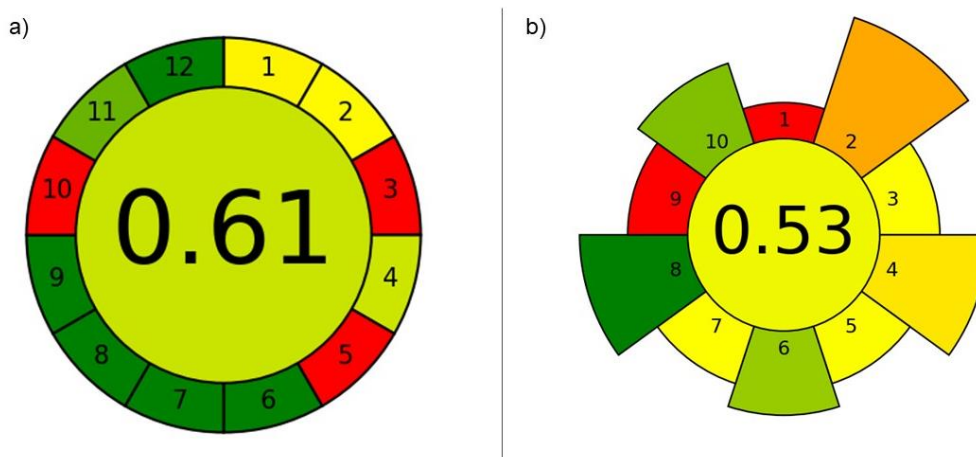


Fonte: Elaboração do autor

#### 2.2.2.4. Avaliação ecológica do método desenvolvido

O método otimizado baseado na EIEB para determinação multielementar de metais de desgaste em óleo lubrificante usado por MIP OES obteve índice 0,61 e 0,53 para GAC e GSP (**Figura 18**), respectivamente.

**Figura 18.** Pontuação para AGREE e AGREEprep para o método desenvolvido baseado na extração induzida por quebra de emulsão para determinação de metais de desgaste em óleo lubrificante usado por MIP OES.



O método desenvolvido apresenta seis critérios altamente favoráveis para a química analítica verde (GAC), bem como seus princípios. Esses critérios são os seguintes: quantidade de etapas para o preparo de amostra (critério 4); não emprega reagentes para derivatização (critério 6); quantidade de resíduo (critério 7); quantidade de amostra analisada (critério 8); toxicidade dos reagentes (critério 11); segurança para operador (critério 12). Por outro lado, o preparo de amostra baseado na EIEB apresenta 3 critérios altamente favoráveis para o preparo de amostra verde (GSP): rendimento de amostra (critério 6); consumo de energia (critério 8); segurança para operador (critério 10). Em resumo, o método desenvolvido com base na EIEB para a determinação de metais de desgaste em óleo lubrificante por MIP OES apresenta concordância regular tanto com a GAC quanto com a GSP, buscando práticas mais sustentáveis na análise química. Considerando fatores como resíduos, toxicidade e segurança, esses critérios são fundamentais para promover uma abordagem mais consciente e responsável na química analítica.

### 2.3. Considerações parciais

- ✓ O estudo do tempo de extração combinado à Metodologia de Superfícies de Respostas (MSR) do tipo matriz Doehlert exibiu resultado satisfatório para otimizar os níveis das variáveis de processo que afetam formação da emulsão, a partição dos elementos da amostra e, conseqüentemente, o sinal da analítico no MP-AES®;
- ✓ Em especial, a MSR foi eficiente para propor um modelo empírico ajustado e significativo para descrever o fenômeno da partição e formação da emulsão em função de duas variáveis de processo, suas interações simultaneamente e 9 respostas na região experimental avaliada; e
- ✓ A aplicação das duas metodologias permitiu aferir uma condição ótima, reproduzível e multielementar, com a redução no número necessário de experimentos, com contenção no consumo de reagentes e energia, além de reduzir a quantidade de resíduos que são gerados. Deste modo, a condição experimental obtida com eficácia para o estudo de Al, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni e Pb em óleo lubrificante por EIEB e MIP OES foram: tempo de extração 40 min, concentração 2,8 mol L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub> e concentração 3 % (*m v*<sup>-1</sup>) de surfactante. Além disso, método baseado na EIEB e MIP OES para determinação de metais de desgaste em óleo lubrificante está de acordo com os princípios da química analítica verde (GAC) e do preparo de amostra verde (GSP).

---

## ***Capítulo III: Estudo das interferências e da condição operacional do plasma de N<sub>2</sub> com a introdução do extrato aquoso proveniente da EIEB***

---

### **3. Introdução**

A espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES) é técnica analítica suscetível a interferência espectral e física, especialmente, quando empregada para análise de amostra complexa, como óleo lubrificante. Logo, a estratégia selecionada para o tratamento da amostra extrapola a adequação para introdução no equipamento e passa a ter uma importância para anular essas interferências intrínsecas [84,86,173].

O preparo de amostra pode ser explorado para simplificar a informação contida na amostra [136]. Os métodos de extração, como a extração induzida por quebra de emulsão é eficiente para essa finalidade, contudo, o extrato aquoso resultante apresenta na sua composição o ácido empregado para partição, tensoativo que foi usado para formação da emulsão e compostos do óleo lubrificante que são parcialmente solúveis em água. Ainda que a fase aquosa analisada apresente menor concentração de espécies à base de carbono em comparação a matriz da amostra, é possível que ocorra interferência com a presença de compostos moleculares naturais que formam no plasma de N<sub>2</sub>. Além disso, interferências podem ser observadas com a presença de tensoativo no extrato e de compostos facilmente ionizáveis que influenciam a tensão superficial da matriz líquida aspirada, resultando em incompatibilidade em relação a curva de calibração [24,100,174].

Diversos autores estudaram o arranjo instrumental atual do MIP OES, que é baseado no plasma de N<sub>2</sub> induzido pela cavidade Hammer, e o sistema de introdução de amostra com bomba peristáltica e nebulizador, em relação ao ambiente químico do plasma no MIP OES. A característica química do plasma de N<sub>2</sub>, em função da sua menor temperatura em comparação com Ar-ICP, acarreta a formação e permanência de espécies moleculares (iônicas, neutras ou radicais) no caminho óptico, que podem ser interpretadas como interferências espectrais a partir das bandas de emissões

resultantes do processo de excitação. Esses compostos moleculares (p. ex., NO, NH, OH, CN, CH, C<sub>2</sub>) presentes no plasma podem ser agravadas com a complexidade da matriz introduzida no equipamento. Além disso, a presença de algumas espécies está sujeita à densidade energética do plasma de N<sub>2</sub> [11,175].

A influência da matriz no ambiente do plasma pode ser avaliada pela razão das intensidades de emissão de uma espécie iônica e atômica de um elemento presente no plasma. A razão Mg II/ Mg I é um caminho já explorado e aceito para o ICP OES, enquanto para o MIP OES não é eficaz devido ao seu arranjo instrumental. Contudo, a razão N<sub>2</sub><sup>+</sup> e OH é uma adaptação que pode ser utilizada para essa avaliação do comportamento do plasma com a introdução da matriz de interesse analítico, onde N<sub>2</sub><sup>+</sup> reflete a densidade energética e o radical OH é um indicativo da influência da matriz no sistema de transporte de amostra [11,78]. Os compostos naturais no plasma de N<sub>2</sub>, que são indesejáveis por influenciarem a capacidade analítica do instrumento, também podem ser empregados como padrão interno para corrigir flutuações instrumentais e melhorar a exatidão do método [13,78]. A propriedade superficial da matriz introduzida no equipamento também influencia a intensidade do sinal. A viscosidade e presença de elementos facilmente ionizáveis (EIEs) causam variações na taxa de nebulização e tempo que a amostra leva para alcançar o plasma, conseqüentemente o estudo da nebulização é forma de avaliar o efeito de matriz e indicar a abordagem mais adequada para curva analítica [8,175].

A proposta deste capítulo foi investigar a influência da matriz do extrato aquoso, obtido através do método otimizado baseado na extração induzida por quebra de emulsão, no preparo de amostras de óleo lubrificante. Foi analisada a intensidade de emissão dos elementos detectados quando a matriz é introduzida no MP-AES®, bem como o comportamento dos compostos moleculares de ocorrência natural no plasma de N<sub>2</sub>.



### 3.1. Metodologia

#### 3.1.1. Avaliação da interferência espectral

Foram monitoradas algumas espécies moleculares naturais no plasma de N<sub>2</sub> para o estudo das interferências nas intensidades de emissão dos analitos com introdução do extrato na condição otimizada no **capítulo II** [8,11,175]. Estes possíveis interferentes foram estudados no branco de extração e na solução de extração com as concentrações otimizadas do ácido e do surfactante selecionando as bandas de emissão<sup>x</sup> 388,340, 431,420 e 473,700 nm para CN, CH e C<sub>2</sub> respectivamente. Além disso, foram avaliadas diferentes linhas de emissão atômica e iônica dos analitos para determinar a mais sensível e isenta de interferências na condição experimental explorada.

#### 3.1.2. Avaliação da interferência não espectral

A interferência não espectral foi estudada em função do fluxo de gás do nebulizador (0,3 – 0,8 L min<sup>-1</sup>) para cada elemento presente no extrato diluído proveniente da amostra que foi utilizada na otimização e uma solução de referência composta por HNO<sub>3</sub> (2 % v v<sup>-1</sup>) e elementos nas mesmas concentrações do extrato analisado.

#### 3.2.3. Avaliação do ambiente químico do plasma de N<sub>2</sub>

A influência do gás nebulizador sobre a robustez do plasma de N<sub>2</sub> com a introdução no instrumento do extrato diluído e de uma solução de referência contendo os analitos foi avaliada empregando as linhas 280,271 (Mg I); 284,213 (Mg II); 391,349 (N<sub>2</sub>)<sup>y</sup> e 308,970 nm (OH)<sup>z</sup>.

---

<sup>x</sup> As bandas de emissão das espécies moleculares detectadas não estão listadas no *software* do instrumento. Assim, as linhas de emissão para os elementos Cr I, Sc II e Fe I foram selecionadas.

<sup>y</sup> A linha atômica do Nb foi selecionada no *software* do equipamento e ajustada para inferir a emissão molecular da espécie N<sub>2</sub><sup>+</sup>.

<sup>z</sup> A linha iônica do Tb foi selecionada no *software* do equipamento e ajustada para inferir a emissão molecular da espécie OH.

## 3.2. Resultados e discussão

### 3.2.1. Estudo da interferência espectral

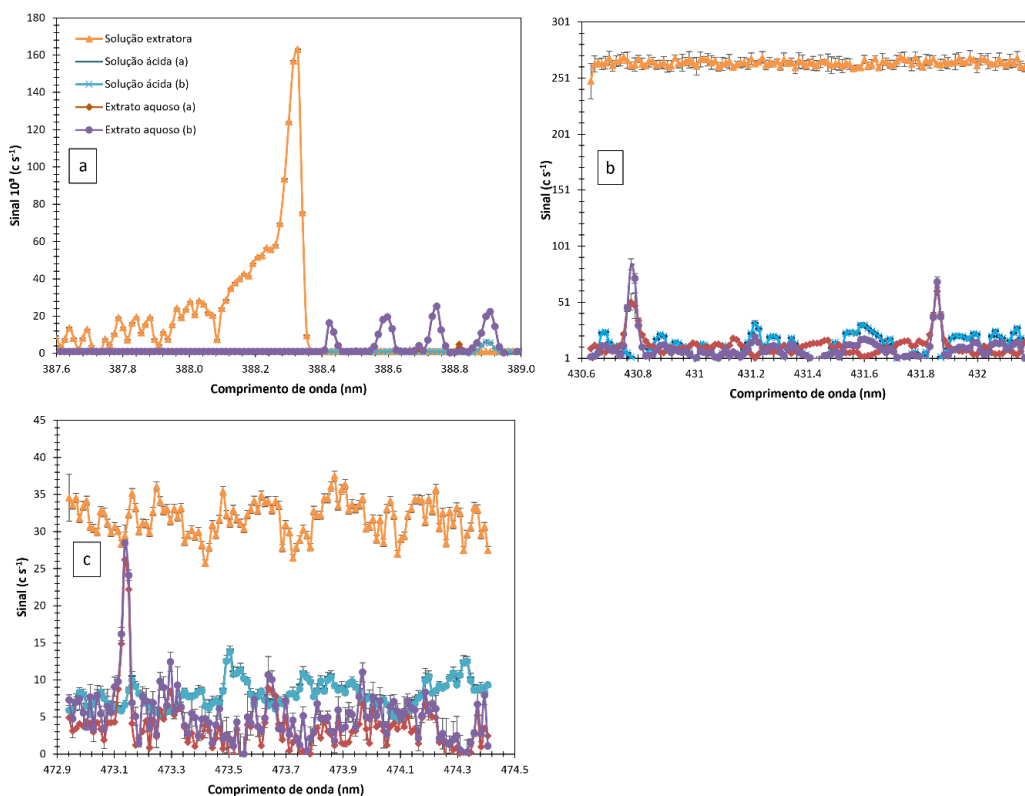
#### 3.2.1.1. Avaliação na intensidade de emissão de espécies moleculares de ocorrência natural no plasma de N<sub>2</sub>

As interferências na intensidade de emissão dos analitos aumentam com a complexidade da matriz que é transportada para o plasma de N<sub>2</sub> e atomização incompleta da matriz à base de carbono. Estas interferências podem ser significativas quando o EGCM não é utilizado como acessório no MIP OES ou quando um método de preparo de amostra com eficácia para decomposição completa da matriz não é empregado [15,77]. Assim, foi estudada a intensidade das bandas de emissão de estruturas moleculares à base de carbono com introdução do extrato, derivado do preparo de amostras do óleo lubrificante, no plasma de N<sub>2</sub> (**Figura 19**). O branco de extração preparado com re-emulsificação sucessiva e as soluções com concentrações dos reagentes nas condições otimizadas no **capítulo II** também foram analisados para efeitos de compreensão do sistema.

No caso da espécie CN (**Figura 19a**), a solução utilizada para as extrações das espécies de interesse apresentou uma banda de emissão característica com pico em  $\approx 388,3$  nm, o que se explica pela atomização incompleta dos fragmentos oriundos do surfactante e do HNO<sub>3</sub> nas concentrações otimizadas, para além da característica química do plasma induzido por micro-ondas [175]. Além disso, a banda de emissão para CN apresenta uma maior magnitude (cerca de 1000 vezes maior) em função da sua menor volatilidade [79]. Para as soluções contendo apenas HNO<sub>3</sub>, observou-se o mesmo comportamento e menor intensidade com a diluição da matriz com água ultrapura. O branco analítico preparado com extrações sucessivas apresentou o mesmo perfil que os sistemas anteriores; no entanto, a diluição para ajustar a concentração da amostra à faixa de trabalho linear da curva analítica dos analitos reduziu a magnitude do sinal de fundo em função das espécies moleculares de ocorrência natural no plasma de N<sub>2</sub>. A extração baseada na EIEB simplifica a informação química contida na amostra, e sua combinação com a diluição do extrato atenua ainda mais a intensidade da banda molecular referente ao grupamento CN, anulando o potencial de interferência espectral para a determinação dos elementos estudados. As bandas moleculares CH (**Figura 19b**) e C<sub>2</sub> (**Figura 19c**), que são evidenciadas no sinal de fundo quando matrizes ricas em orgânicos (p. ex., óleo

lubrificante) são inseridas no plasma de N<sub>2</sub>, foram observadas com bandas comuns de emissão de magnitude atenuada e com espalhamento aleatório para todas as matrizes introduzidas no equipamento, refletindo em um sinal de fundo desprezível e sem evidência de interferência espectral com sobreposição do espectro contínuo das bandas moleculares de compostos a base de carbono com as linhas de emissão dos analitos.

**Figura 19.** Espectros para os possíveis interferentes espectrais promovidas por espécies moleculares na introdução de diferentes matrizes no plasma de N<sub>2</sub>: (a) CN, (b) CH, e (c) C<sub>2</sub>. ▲ Solução extratora, condição otimizada no **capítulo II**; — solução de HNO<sub>3</sub> na concentração de 2,2 mol L<sup>-1</sup>; × solução de HNO<sub>3</sub> na concentração de 0,4 mol L<sup>-1</sup>; ◆ extrato aquoso derivado da re-emulsificação com diluição 1/10; ● extrato aquoso derivado da re-emulsificação com diluição 1/5.



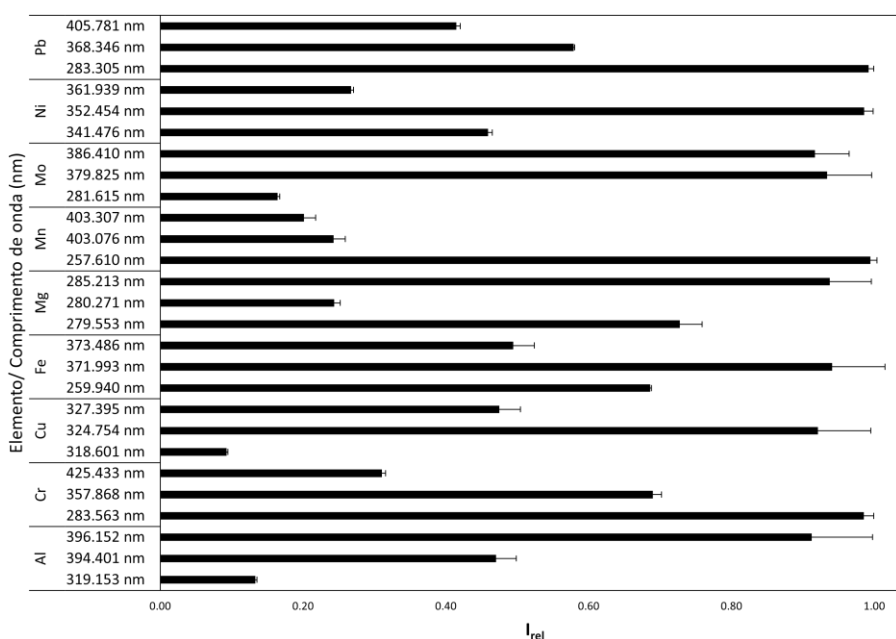
Fonte: Elaboração do autor

### 3.2.1.2. Avaliação das linhas emissão atômica e iônica

As intensidades das linhas atômicas e iônicas foram avaliadas para estabelecer as linhas analíticas para a determinação dos analitos extraídos de uma amostra de óleo lubrificante (**Figura 20**). O ambiente do plasma de N<sub>2</sub> apresenta densidade energética suficiente e exclusivamente para a região do visível do espectro eletromagnético. Conseqüentemente, as linhas de emissão atômica (I) apresentaram

maior intensidade em comparação com as linhas iônicas (II). As linhas com intensidades relativas ( $I_{rel}$ ) mais elevadas foram selecionadas tendo em conta a melhor sensibilidade, com exceção do Pb e do Cr. Estes dois elementos apresentam linhas de emissão próximas (283,305 e 283,562 nm, respetivamente) com uma magnitude equivalente. Este fato evidencia a possibilidade de interferência espectral com a sobreposição de linhas adjacentes, especialmente para amostras como óleo lubrificante classificadas como OLUC, que apresentam elevadas concentrações destes elementos. Assim, foram selecionadas as linhas 405,781 para o Pb e 425,433 para o Cr para a determinação multielementar por MIP OES nas amostras de óleo lubrificante utilizadas em motores de automóveis. As linhas analíticas selecionadas para Al, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni e Pb, respectivamente, 396,152; 425,433; 324,754; 371,993; 285,213; 257,610; 379,825; 352,454 e 405,781 nm.

**Figura 20.** Estudo da interferência espectral em MIP OES em função de diferentes linhas de emissão para elementos presentes no extrato aquoso obtido de uma amostra de óleo lubrificante.



Fonte: Elaboração do autor

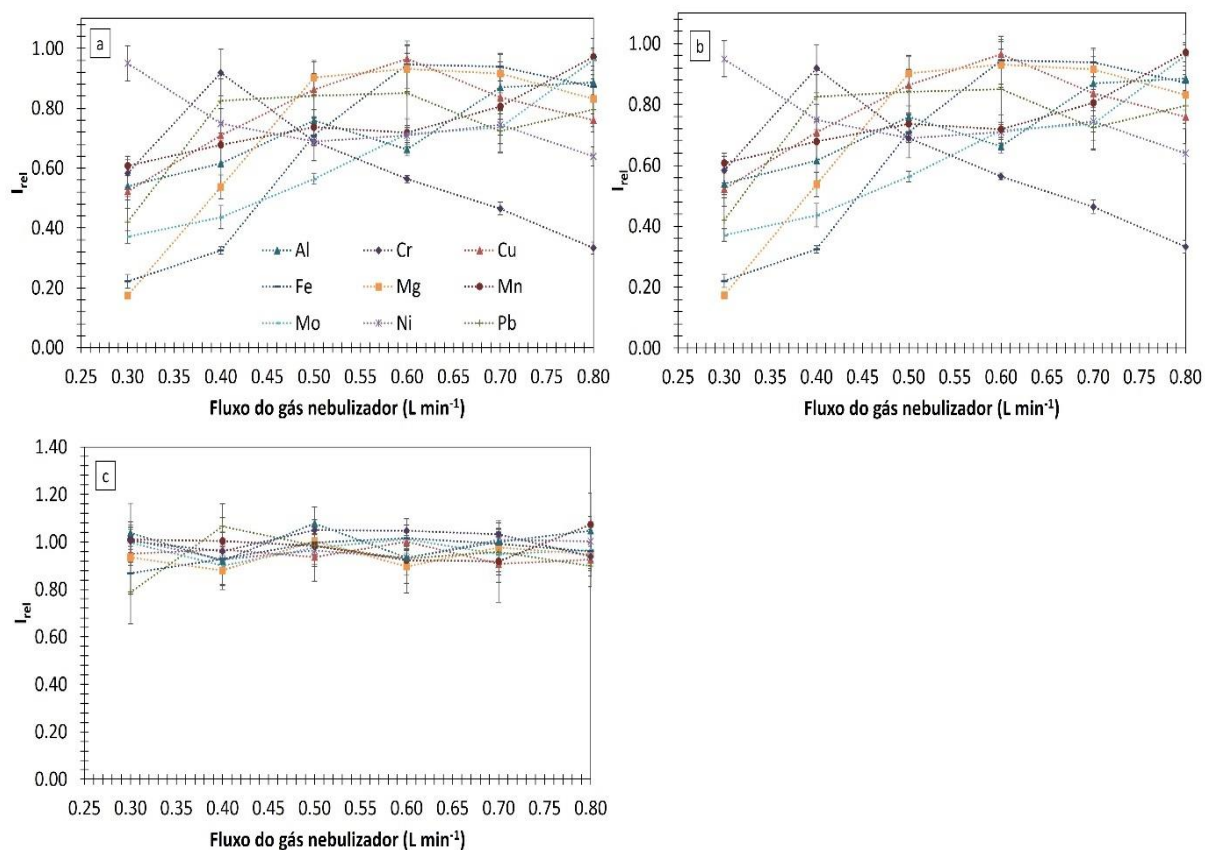
### 3.2.2. Estudo da interferência não espectral

#### 3.2.2.1. Avaliação da interferência de transporte

A vazão do gás de nebulização, quando variada de 0,30 a 0,80 L min<sup>-1</sup>, mostrou um efeito significativo na intensidade relativa de emissão ( $I_{rel}$ ) para os elementos determinados no extrato após a aplicação do EIEB e de uma solução

aquosa acidificada contendo os analitos na mesma concentração do extrato (**Figura 21a e 21b**). Não se registrou uma diferença significativa entre o sinal relativo dos dois sistemas estudados (**Figura 21c**). Além disso, o extrato analisado tem resíduos de componentes da amostra parcialmente solúveis em água, HNO<sub>3</sub>, tensoativo e concentrações elevadas de sais que perturbam a tensão superficial dos líquidos. Conseqüentemente, causando efeitos sinérgicos e antagônicos na intensidade de emissão dos analitos, efeito de matriz. No entanto, a diluição do extrato para ajustar as concentrações dos analitos à faixa de trabalho linear da curva analítica e para preservar o aspecto físico do equipamento atenua a influência da mudança da característica do aerossol transportado e das condições de excitação do plasma nos sinais analíticos, eliminando o efeito de matriz no domínio experimental estudado. A vazão do gás de arraste no nebulizador para a determinação Al, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni e Pb foram 0,7; 0,4; 0,6; 0,8; 0,6; 0,4; 0,8; 0,3 e 0,5 L min<sup>-1</sup>, respectivamente.

**Figura 21.** Efeito do gás de nebulização na intensidade relativa de emissão ( $I_{rel}$ ) para os elementos estudados: (a) o extrato aquoso obtido de uma amostra de óleo lubrificante após EIEB, (b) solução aquosa multielementar acidificada como o extrato, e (c) intensidade relativa entre os sistemas (a) e sistema (b).



Fonte: Elaboração do autor

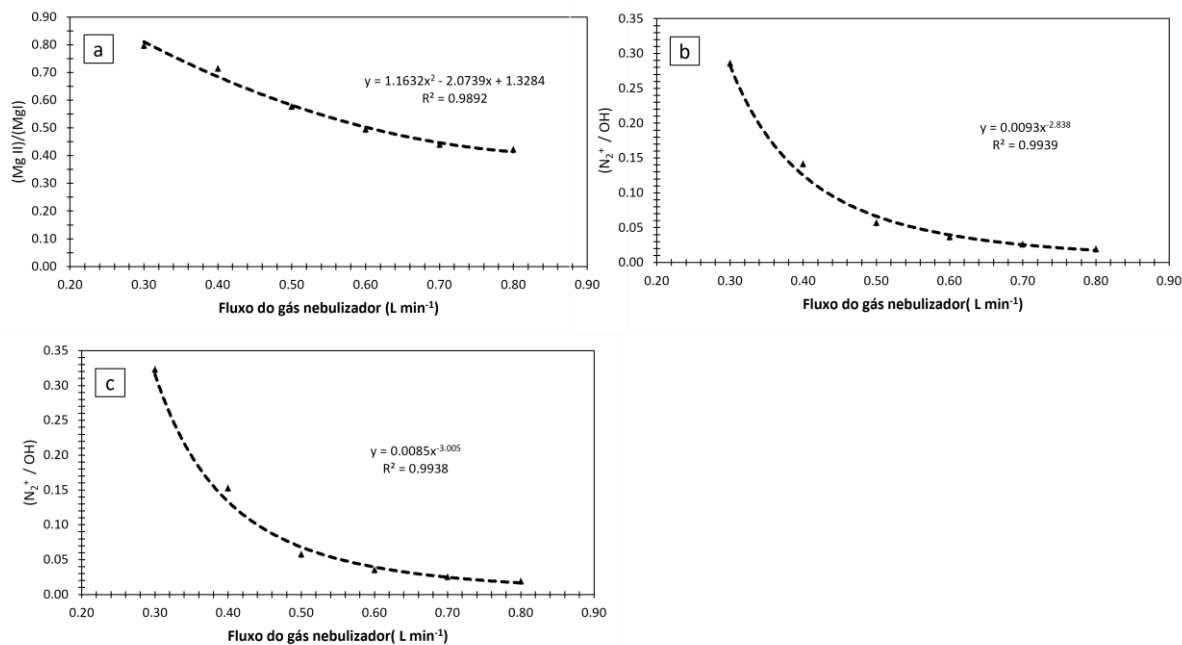
### 3.2.3. Avaliação do ambiente químico do plasma de N<sub>2</sub>

A robustez do plasma de N<sub>2</sub> com a introdução da matriz rica em HNO<sub>3</sub> e tensoativo foi avaliada em função da relação da intensidade de emissão do Mg na forma iônica e atômica, Mg II/ Mg I<sup>aa</sup> (**Figura 22a**). Os resultados apresentaram uma baixa sensibilidade<sup>bb</sup> para o diagnóstico de plasma, indicando, que esta relação entre espécies iônicas e atômicas não é eficaz para prever a robustez do plasma de N<sub>2</sub>, uma vez que a maioria das espécies emissoras se encontra na forma atômica [76]. Assim, as bandas de emissão para N<sub>2</sub><sup>+</sup> ( $0 - 0, B^2 \Sigma_u^+ \rightarrow X^2 \Sigma_g^+$ ) e OH ( $0 - 0, A^2 \Sigma_u^+ \rightarrow X^2 \pi_i$ ) foram avaliadas na forma da razão entre as intensidades (N<sub>2</sub><sup>+</sup>/OH) para o extrato derivado do método otimizado no **capítulo II (Figura 22b)** e para uma solução de referência acidificada com a mesma concentração dos analitos no extrato (**Figura 22c**). Estas espécies moleculares ocorrem naturalmente no plasma de N<sub>2</sub>. Consequentemente, não precisam de ser adicionadas à solução matriz e podem ser utilizadas para avaliar o comportamento do plasma e a sua estabilidade. A intensidade do sinal das espécies N<sub>2</sub><sup>+</sup> é resposta da energia do plasma, enquanto o OH corresponde à eficiência da introdução da amostra no equipamento [11]. Comparando a matriz do extrato (**Figura 22b**) com a solução de referência (**Figura 22c**), não foi observada diferença significativa no comportamento da razão da intensidade do sinal em função da vazão do gás nebulizador. Este fato indica que, na região experimental estudada para o EIEB, não é perceptível um efeito notável da matriz no transporte da amostra e nem condição energética do plasma de N<sub>2</sub>, portanto, uma curva analítica com diluição dos padrões inorgânicos pode ser suficiente para determinação dos elementos nas amostras de óleo lubrificante com precisão e exatidão satisfatória.

<sup>aa</sup> Forma convencional estabelecida para ICP OES.

<sup>bb</sup> Avaliado com a magnitude do coeficiente de segunda ordem na equação apresenta na figura 22a.

**Figura 22.** Avaliação da robustez e da característica energética do plasma de N<sub>2</sub> em função da intensidade das espécies moleculares presentes no plasma em relação ao fluxo de gás de arraste do nebulizador: (a) Mg II/ Mg I no extrato aquoso, (b) N<sub>2</sub><sup>+</sup>/ OH no extrato aquoso, e (c) N<sub>2</sub><sup>+</sup>/ OH solução referência.



Fonte: Elaboração do autor

### 3.3. Considerações parciais

- ✓ O estudo de diferentes matrizes monitorando a banda de emissão de espécies moleculares naturais no plasma de N<sub>2</sub> à base de carbono revelou que a matriz do extrato derivado da extração induzida por quebra de emulsão não contribui para interferência espectral e que a diluição do extrato atenua o sinal de fundo, eliminando a interferência espectral;
- ✓ As linhas de emissão atômicas (I) exibiram maior intensidade, contudo, para Pb e Cr as linhas de maiores intensidade apresentaram perfil com sobreposição de linhas. As linhas analíticas selecionadas para a determinação de Al, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni e Pb foram 396,152; 425,433; 324,754; 371,993; 285,213; 257,610; 379,825; 352,454 e 405,781 nm., respectivamente;
- ✓ O comportamento da matriz do extrato comparado com a solução referência contendo os analitos não apresentou diferença quando no processo de transporte da amostra para o plasma do equipamento, mesmo o extrato tendo presença de concomitantes oriundos do da solução extratora com as condições otimizadas e da amostra de óleo. Portanto, a matriz derivada da EIEB não sofre interferência física; e
- ✓ O plasma de N<sub>2</sub> não sofre variação com a introdução do extrato derivado da EIEB nas condições otimizadas. Portanto, a metodologia otimizada baseada na extração induzida por quebra de emulsão pode ser explorada para determinação de Al, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni e Pb em amostra de óleo lubrificante por MIP OES com precisão e exatidão empregando uma curva simples de padrão de externo.



---

# ***Capítulo IV: Características analíticas do método desenvolvido baseado na extração induzida por quebra de emulsão associada à MIP OES para determinação multielementar em óleo lubrificante usado***

---

## **4. Introdução**

A certificação dos resultados gerado por um método analítico é universalmente reconhecida como parte necessária para garantia da qualidade na química analítica em função da estimativa dos erros das medidas [176–178]. De acordo com as recomendações da IUPAC, a validação de método analítico por um laboratório precisa incluir algumas circunstâncias [179]:

- i. Viabilidade de realização do método;
- ii. Fornecer evidências da confiabilidade dos métodos analíticos empregados; e
- iii. Garantir que o método validado esteja sendo usados de forma correta.

Essa garantia da confiabilidade é testada com a identificação de uma série de parâmetros analíticos, chamados de figuras de mérito (p. ex., adequação da curva analítica, capacidade de detecção e quantificação, repetibilidade, reprodutibilidade, exatidão, etc.) que compõe um processo de qualidade identificado como validação analítica [176–178]. A validação analítica apresenta inúmeros conceitos, alguns transitórios, que vão sofrendo ajuste e adequação quando necessário [180]. Conforme a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) a garantia do método analítico é regida pela RDC Nº 166/17<sup>cc</sup>, que dispõe sobre e define a validação de métodos analíticos como:

*É a avaliação sistemática de um método por meio de ensaios experimentais de modo a confirmar e fornecer evidências objetivas de que os requisitos*

---

<sup>cc</sup> Resolução da diretoria colegiada número 166, de 24 de julho de 2017 publicado no Dou nº 141, de 25 de julho de 2017.

*específicos para seu uso pretendido são atendidos [181].*

Por conseguinte, esse capítulo teve como objetivo a validação do método desenvolvido baseado na extração induzida por quebra de emulsão para a determinação de Al, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni e Pb por MIP OES em óleo lubrificante avaliando a estratégia de curva analítica mais adequada para determinar a concentração dos elementos na amostra, capacidade de detecção e quantificação, repetibilidade e exatidão do método desenvolvido.

## 4.1. Metodologia

### 4.1.1. Método relativo de quantificação de analito

A espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas é uma técnica relativa, portanto foi avaliada 3 formas de preparar a curva analítica ou curva de calibração: I) curvas analíticas obtidas a partir de calibração externa construída por diluição do padrão inorgânico dos analitos; II) curvas de calibração por correspondência de matriz preparadas com HNO<sub>3</sub> e surfactante; e III) calibração por adição de padrão utilizando extratos obtidos de uma amostra de óleo lubrificante após o EIEB e padrão organometálico. As inclinações das curvas analíticas foram comparadas usando a análise de variância (ANOVA) [181].

### 4.1.2. Capacidade de detecção e quantificação do método

A capacidade de detecção e quantificação do método proposto baseado na EIEB para determinação multielementar em óleo lubrificante por MIP OES foi avaliada duas estratégias diferentes. Na primeira, o limite de detecção (LOD) e o limite de quantificação (LOQ) foram determinados de acordo com as **Equações 7 e 8**, respectivamente. Este cálculo utilizou o desvio padrão relativo (RSD) de dez medições consecutivas do branco da extração e a concentração equivalente do sinal de fundo (BEC), tendo em conta a massa da amostra utilizada nos experimentos. Na segunda estratégia, o LOD e o LOQ foram avaliados com base nas **Equações 9 e 10**, tendo em conta a sensibilidade dos analitos ( $a$ ) e a propagação do erro no branco da extração ( $s$ ).

$$LOD = (3 \times RSD \times BEC) \times 10^{-2} \quad (\text{Equação 7})$$

$$LOQ = (10 \times RSD \times BEC) \times 10^{-2} \quad (\text{Equação 8})$$

$$LOD = (3.3 \times s \times a^{-1}) \quad (\text{Equação 9})$$

$$LOQ = (10 \times s \times a^{-1}) \quad (\text{Equação 10})$$

### 4.1.3. Estimativa do erro aleatório e sistemático

#### 4.1.3.1. Estimativa do erro ( $\epsilon$ ) aleatório (precisão)

O erro aleatório do método desenvolvido foi avaliado na forma de desvio padrão (s) e desvio padrão relativo (RSD) em 5 momentos distintos: (i) na estimativa do erro ( $\epsilon$ ) na análise de um ponto intermediário das curvas de calibração ( $n^{dd}=7$ ); (ii) no ensaio da adição e recuperação na amostra de óleo ( $n=3$ ); (iii) na determinação das concentrações dos elementos nas amostras ( $n=3$ ); (iv) na estimativa da repetibilidade, análise inter-dia<sup>ee</sup> ( $n=7$ ); e (v) reprodutibilidade, análise intra-dia<sup>ff</sup> ( $n=7$ ) para os elementos determinados nas amostras de lubrificante por MIP OES após a EIEB.

#### 4.1.3.2. Estimativa do erro ( $\epsilon$ ) sistemático (exatidão)

Por falta de material de referência para amostra de óleo de lubrificante ou matriz compatível, a estimativa do erro sistemático do método desenvolvido foi realizada empregando um ensaio de adição e recuperação de analito em concentrações que diferenciam do erro experimental (s) nas amostras. Para complementar a concordância dos valores encontrados para as concentrações dos elementos, uma metodologia já estabelecida baseada na dissolução química total da amostra com ácido mineral (digestão) e assistido por micro-ondas foi empregado para estimar a exatidão do método proposto. Os ensaios foram realizados pesando uma massa de 0,10 g da amostra de óleo foi transferida para um recipiente de quartzo, onde foi adicionado 4,0 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e 1,0 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 30% (m m<sup>-1</sup>). Posteriormente, os recipientes de quartzo foram selados e carregados para cavidade do forno de micro-ondas, que foi submetido às seguintes etapas de aquecimento: (i) 10 min com rampa de aquecimento até 100 °C e permanecendo por 10 min; e (ii) 10 min com rampa de aquecimento até 180 °C e permanecendo por 20 min [22]. Após arrefecimento, o digerido final foi diluído para 25 mL com água ultrapura e analisado por ICP OES.

---

<sup>dd</sup> n, número de réplicas para um ensaio.

<sup>ee</sup> Ensaios realizados no mesmo dia no laboratório.

<sup>ff</sup> Ensaios realizados em dias diferentes no laboratório.

## 4.2. Resultados e discussão

### 4.2.1. Método relativo de quantificação de analito

As três formas de curva analítica (calibração externa, “Matrix matching” e adição de analito) explorada como método relativo de quantificação de analito estudadas apresentam coeficiente de determinação,  $R^2$ , variando entre 0,990 e 0,999 e desvio padrão relativo, RSD, não extrapolando 5,2 %, portanto, métricas analíticas satisfatórias (**Tabela 11**). Todas as estratégias avaliadas para a calibração apresentaram faixa de trabalho linear extensa ( $0,1 \text{ mg L}^{-1} - 10 \text{ mg L}^{-1}$ ), contudo, a curva de adição de analito perde a linearidade com mais facilidade por apresentar uma matriz previamente enriquecida com os analitos, portanto, apresenta uma menor faixa linear quando comparada com as outras duas formas [182]. A comparação das inclinações, coeficiente angular ( $a$ ), coeficiente do termo de primeira ordem na equação linear que representa relação entre sinal de emissão e concentração do elemento, das curvas de calibração não apresentaram diferença significativa, ao nível de confiança de 95%,  $F_{\text{calculado}} < F_{\text{crítico}}$  (5,143),  $gl = 8$ , para todos os elementos que foram avaliados na amostra (tabela 3).

Conseqüentemente, infere-se que concomitantes presentes na matriz do extrato não influenciam na propriedade superficial do líquido, no transporte e na intensidade de emissão dos analitos. Além disso, no domínio experimental estudado não é observado flutuações na resposta do instrumento (MP-AES®). Logo, o método desenvolvido não necessita do emprego de uma espécie para monitorar a variação da resposta instrumental para correção. Essa observação é compatível com o estudo das interferências apresentado no **capítulo III** desse trabalho.

Embora, qualquer uma das 3 estratégias de calibração sejam funcionais para o método proposto baseado na EIEB, a curva analítica de calibração externa, curva aquosa, foi adotada como método relativo de quantificação de analito para todos os elementos determinados, uma vez que não existe a necessidade de corrigir flutuações e compatibilizar a matriz do extrato no processo de determinação. Além disso, a curva aquosa é a estratégia mais simples que apresenta menor custo e melhor frequência analítica.

**Tabela 11.** Representação e comparação entre três estratégias de calibração ( $y = xa \times b$ ) para a determinação multielementar em amostras de óleo lubrificante usado por MIP OES após extração induzida por quebra de emulsão.

Elemento	Calibração externa				"Matrix-matching"				Adição de analito				F <sub>cal</sub> <sup>99</sup>
	a <sup>hh</sup>	b <sup>ii</sup>	R <sup>2ij</sup>	RSD <sup>kk</sup> , %	a	b	R <sup>2</sup>	RSD, %	a	b	R <sup>2</sup>	RSD, %	
Al	19387 ± 71	- 1020 ± 90	0.994	0.9	19400 ± 70	- 1020 ± 90	0.994	0.8	19600 ± 1100	4430 ± 150	0.995	1.8	0.17
Cr	3940 ± 30	45 ± 7	0.997	1.1	4000 ± 60	100 ± 5	0.997	5.5	3900 ± 500	3400 ± 60	0.998	0.6	0.07
Cu	18706 0 ± 500	- 5300 ± 800	0.999	1.0	187100 ± 30	- 5250 ± 30	0.999	0.1	174000 ± 12000	48100 ± 600	0.999	1.3	4.1
Fe	9910 ± 30	-2030 ± 50	0.995	1.2	9960 ± 50	- 2000 ± 10	0.994	2.8	9940 ± 500	6800 ± 130	0.998	1.0	0.02
Mg	25980 0 ± 13500	- 72800 ± 1100	0.993	5.2	248800 ± 10200	- 72876 ± 10	0.995	4.1	243100 ± 700	311900 ± 1120	0.998	0.6	2.3
Mn	39350 ± 210	290 ± 20	0.998	0.6	39800 ± 600	530 ± 30	0.998	0.6	38100 ± 3800	8400 ± 800	0.999	0.8	0.44
Mo	33030 ± 120	- 3400 ± 190	0.998	0.5	31750 ± 8	- 610 ± 20	0.998	0.6	31900 ± 1200	14000± 1100	0.998	2.6	2.9
Ni	9940 ± 10	230 ± 30	0.993	1.6	9970 ± 50	280 ± 20	0.998	2.0	9200 ± 200	5800 ± 500	0.998	1.1	2.1
Pb	2649 ± 25	480 ± 70	0.991	0.5	2700 ± 40	540 ± 2	0.990	4.7	2500 ± 200	8400 ± 800	0.996	1.8	1.2

Fonte: Elaboração do autor

<sup>99</sup> Valor crítico de F calculado para o teste de Fisher (Teste F).

<sup>hh</sup> Coeficiente angular (média ± desvio padrão, n=3).

<sup>ii</sup> Coeficiente linear (média ± desvio padrão, n=3).

<sup>jj</sup> Coeficiente de determinação.

<sup>kk</sup> Desvio padrão relativo.

#### 4.2.2. Capacidade de detecção e quantificação do método

Os valores escalares para LOD e LOQ, conforme apresentados na **tabela 12**, foram estimados com ambas as formas algébricas (sinal de fundo e sensibilidade) e apresentaram resultados baixos, semelhantes e compatíveis com outros trabalhos que exploram N<sub>2</sub>-MIP [15,100,183]. Esses resultados corroboram os encontrados no **capítulo 3**, indicando que a EIEB não contribui para a magnitude do sinal de fundo do instrumento (MP-AES®) utilizado na análise da amostra de óleo lubrificante. A capacidade de detecção do método proposto para ambas as estratégias utilizadas apresentou-se favorável para este tipo de amostra, tornando a metodologia atraente e competitiva em relação a outros métodos utilizados para a determinação de espécies vestigiais em amostras de óleo lubrificante.

**Tabela 12.** Limite de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ) obtidos para o método desenvolvido baseado na EIEB.

Elemento	BEC		Sensibilidade	
	LOD	LOQ	LOD	LOQ
	$\mu\text{g kg}^{-1}$	$\mu\text{g kg}^{-1}$	$\mu\text{g kg}^{-1}$	$\mu\text{g kg}^{-1}$
Al	0,9	3,1	0,9	2,9
Cr	11	35	14	43
Cu	1,2	4,2	1,3	4,0
Fe	4,6	15	5,6	17
Mg	1,2	3,9	1,3	4,0
Mn	1,1	3,7	1,2	3,7
Mo	2,0	6,7	2,3	7,0
Ni	2,5	8,5	3,0	9,2
Pb	12	41	15	45

Fonte: Elaboração do autor

#### 4.2.3. Estimativa do erro aleatório e sistemático

A precisão inter-dia para 7 réplicas de algumas amostras não excedeu 8%, enquanto a precisão intra-dia foi de até 6% para todos os elementos determinados, indicando uma precisão (repetibilidade e reprodutibilidade) satisfatória para método desenvolvido. Devido à falta de um material de referência de óleo lubrificante certificado para análise de metais, foram realizados testes de adição e recuperação em três amostras de óleo lubrificante com adição de analitos usando padrão

organometálico diluído em xileno em concentrações variando de 10 a 40 mg kg<sup>-1</sup> e as recuperações dos analitos apresentaram uma faixa entre 82 e 120% satisfatória para a complexidade da amostra (**Tabela 13**):

**Tabela 13.** Concentração de Al, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni e Pb (mg kg<sup>-1</sup>) em amostras de óleo lubrificante usado por MIP OES após extração induzida por quebra de emulsão e avaliação da exatidão do método proposto por ensaios de adição e recuperação (n=3).

Amostra	Analito	EIEB (mg kg <sup>-1</sup> )	Adicionado (mg kg <sup>-1</sup> )	Encontrado (mg kg <sup>-1</sup> )	Recuperação (%)
SLO01	Al	106 ± 7	20	125 ± 4	94
			40	145 ± 13	97
	Cr	2,95 ± 0,18	10	11,1 ± 0,6	83
			15	16,4 ± 0,5	91
	Cu	20,0 ± 0,6	20	37,9 ± 1,1	95
			40	56,2 ± 4,1	94
	Fe	149 ± 5	20	172 ± 4	119
			40	194 ± 6	113
	Mg	20,0 ± 0,6	20	37,9 ± 1,1	95
			40	56,2 ± 4,1	94
	Mn	3,22 ± 0,77	10	13,3 ± 2,0	102
			15	16,2 ± 1,7	97
	Mo	43,2 ± 0,8	20	60,1 ± 1,5	85
			40	85,3 ± 8,8	106
	Ni	4,22 ± 0,41	10	14,0 ± 0,7	95
15			19,1 ± 1,4	98	
Pb	4,76 ± 0,11	10	13,6 ± 1,1	89	
		15	20,3 ± 1,4	104	
SLO04	Al	2,49 ± 0,12	10	12,9 ± 0,1	104
			15	17,6 ± 0,7	101
	Cr	24,8 ± 1,9	20	44,5 ± 2,9	98
			40	65,7 ± 1,0	102
	Cu	3,52 ± 0,05	10	14,1 ± 0,2	106
			15	18,2 ± 0,1	98
	Fe	27,0 ± 2,2	20	50,8 ± 1,1	119
			40	65,6 ± 3,2	97
	Mg	56,9 ± 2,0	20	76,3 ± 2,0	97
			40	98,0 ± 1,6	103
	Mn	6,13 ± 0,22	10	16,8 ± 0,5	107
			15	20,9 ± 0,8	98
	Mo	8,77 ± 0,11	20	30,4 ± 0,3	92
			40	46,6 ± 1,4	86
	Ni	10,3 ± 0,01	10	20,6 ± 1,5	103
15			27,1 ± 2,7	112	
Pb	12,1 ± 0,1	10	22,4 ± 1,7	103	
		15	28,3 ± 0,1	108	
SLO05	Al	3,18 ± 0,10	20	22,9 ± 0,6	99
			40	43,0 ± 0,5	100
	Cr	22,3 ± 0,4	20	41,7 ± 0,2	92
			40	63,3 ± 0,2	101
	Cu	21,4 ± 2,1	20	39,6 ± 0,8	103
40			61,3 ± 2,0	106	



Amostra	Analito	EIEB (mg kg <sup>-1</sup> )	Adicionado (mg kg <sup>-1</sup> )	Encontrado (mg kg <sup>-1</sup> )	Recuperação (%)
	Fe	70,4 ± 3,4	20	92,5 ± 3,8	111
			40	118 ± 5	119
	Mg	33,4 ± 1,6	20	55,5 ± 2,2	120
			40	69,7 ± 0,8	95
	Mn	9,65 ± 0,38	10	19,1 ± 0,6	99
			15	25,6 ± 1,2	109
	Mo	4,65 ± 0,21	10	15,0 ± 0,8	105
			15	19,8 ± 0,6	102
	Ni	11,1 ± 0,1	10	20,7 ± 1,5	96
			15	27,0 ± 1,3	106
	Pb	12,6 ± 0,2	10	22,6 ± 2,2	102
			15	29,8 ± 0,1	116

Fonte: Elaboração do autor

Para colaborar com os resultados do teste de adição e recuperação na avaliação da exatidão do método foram realizadas análises de amostras de óleo lubrificante empregando a digestão da amostra com ácido mineral e ICP OES (**Tabela 14**). O método de digestão não foi eficaz para todos os elementos em função do limite de massa manipulado para os ensaios. Contudo, não foi observado diferença significativa a um nível de confiança de 95 % (teste t emparelhado) entre os resultados obtidos pelos dois métodos para os elementos quantificados ou acima do LOQ. As variâncias dos métodos foram também comparadas com o teste F, não tendo sido observada qualquer diferença significativa a um nível de confiança de 95 %, por conseguinte, os valores médios das concentrações dos elementos podem ser considerados homocedásticos (Al, Cu, Fe, Mg, Mo e Pb).

**Tabela 14.** Concentração de Al, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni e Pb ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) em amostras de óleo lubrificante usado por MIP OES após extração induzida por quebra de emulsão e avaliação da exatidão do método proposto por comparação com o método de digestão analisado por ICP OES ( $n= 3$ ).

Amostra	Preparo de amostra	Analito								
		Al	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Mo	Ni	Pb
SLO07	EIEB <sup>II</sup> , $\text{mg kg}^{-1}$	$50,8 \pm 4,2$	$2,98 \pm 0,29$	$5,95 \pm 0,15$	$199 \pm 12$	$35,0 \pm 2,1$	$0,57 \pm 0,03$	$42,9 \pm 1,4$	$1,58 \pm 0,12$	$< 41^{\text{mm}}$
	Digestão <sup>nn</sup> , $\text{mg kg}^{-1}$	$57,6 \pm 0,9$	$\leq 1,3^{\text{oo}}$	$5,01 \pm 0,24$	$223 \pm 6$	$35,3 \pm 1,0$	$\leq 1,0$	$46,7 \pm 3,0$	$\leq 0,7$	$\leq 9,5$
	Concordância, %	88	-	117	89	99	-	92	-	-
	$T_{\text{cal}}$	-1,74	-	2,13	-1,62	-0,23	-	-2,2	-	-
SLO10	EIEB, $\text{mg kg}^{-1}$	$55,8 \pm 3,0$	$2,92 \pm 0,04$	$5,77 \pm 0,62$	$162 \pm 11$	$64,0 \pm 5,5$	$0,64 \pm 0,01$	$40,6 \pm 3,4$	$3,03 \pm 0,12$	$1,96 \pm 0,22$
	Digestão, $\text{mg kg}^{-1}$	$67,2 \pm 3,6$	$\leq 1,3$	$4,57 \pm 0,42$	$193 \pm 3$	$63,3 \pm 3,8$	$\leq 1,0$	$41,1 \pm 2,0$	$3,75 \pm 0,11$	$\leq 9,5$
	Concordância, %	83	-	119	84	101	-	101	81	-
	$T_{\text{cal}}$	-1,85	-	1,87	-1,81	0,18	-	0,26	0,76	-
SLO11	EIEB, $\text{mg kg}^{-1}$	$98,1 \pm 7,1$	$2,81 \pm 0,34$	$5,46 \pm 0,35$	$184 \pm 16$	$56,3 \pm 3,6$	$0,68 \pm 0,03$	$37,1 \pm 3$	$2,02 \pm 0,17$	$5,46 \pm 0,64$
	Digestão, $\text{mg kg}^{-1}$	$84,7 \pm 2,0$	$< 1,3$	$4,76 \pm 0,42$	$190 \pm 3$	$57,9 \pm 1,1$	$\leq 1,0$	$39,8 \pm 4,6$	$\leq 0,7$	$5,07 \pm 0,44$
	Concordância, %	116	-	115	97	97	-	93	-	108
	$T_{\text{cal}}$	1,64	-	1,53	-0,54	-0,79	-	-0,85	-	0,89

Fonte: Elaboração do autor

<sup>II</sup> MIP OES  
<sup>mm</sup>  $\mu\text{g kg}^{-1}$   
<sup>nn</sup> ICP OES  
<sup>oo</sup>  $\mu\text{g L}^{-1}$

O método desenvolvido para o óleo lubrificante usado exibe eficácia para 9 elementos, empregando uma estratégia ágil com curva analítica preparada com diluição de padrão inorgânico, sem a necessidade de artifícios mecânicos e parâmetros analíticos atrativos, em comparação com outros métodos enumerados na **Tabela 15**. A amostra estudada é explorada na literatura com diferentes estratégias de preparação de amostras e sistemas de detecção. A análise direta é uma alternativa rápida, mas a necessidade de utilização de solventes orgânicos para a diluição é uma desvantagem, levando a um aumento do sinal de fundo, logo deteriora a capacidade de quantificação dos analitos, e a resíduos com potencial tóxico. Ainda, em algumas situações é necessário corrigir a interferência utilizando uma calibração com soluções padrão com características semelhantes às da matriz [3], utilizando um padrão interno [2] ou utilizando dispositivos como um multinebulizador [63]. A formação e quebra do sistema emulsionando com amostra de óleo lubrificante é uma rota alternativa com eficácia registrada, e a sua combinação com a MIP OES proporciona um ganho de LOD e LOQ com flexibilidade de massa e menor sinal de fundo. Além disso, a combinação proposta apresenta um custo operacional reduzido para um método de rotina quando comparado com os outros arranjos analíticos [7].

**Tabela 15.** Comparação do método desenvolvido com outros métodos publicados para a determinação de multielementar em óleo lubrificante por MIP OES.

Preparo de amostra	Analito	Dispositivo associado	Curva analítica	Massa de amostra	Diluição	LOD	Recuperação/ concordância (%)	Ref.
Emulsão	Al, Ba, Ca, Cu, K, Mg, Mn, Mo, Si, Ti e Zn	EGCM	Padrão externo	0,5 g	Para 10 mL	0,81; 1,00; 0,46; 0,83; 1,70; 0,77; 1,02; 0,88; 0,54; 0,85 e 1,85 mg kg <sup>-1</sup>	80 – 100	[62]
Análise direta	Al, Cr, Cu, Mn, Ni e V	multinebulizador	Análise por diluição de padrão	1 g	Para 10 mL	1,8; 20; 4; 4; 2,3 e 4,6 µg kg <sup>-1</sup>	85 – 122	[15]
RP-DLLME	Cu, Ni, Mn, Mo e Cr	-	Adição de padrão	5,9 g	-	21; 3; 34; 45 e 34 ng g <sup>-1</sup>	94 – 106	[135]
EIEB	Al, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni e Pb	-	Padrão externo	3 g	Para 10 mL	0,9; 11; 1,2; 4,6; 1,2; 1,1; 2,0; 2.5 e 12 µg kg <sup>-1</sup>	83 – 120	[Este trabalho]

Fonte: Elaboração do autor

### 4.3. Considerações parciais

- ✓ Na região experimental estudada para EIEB, a matriz do extrato não influencia a intensidade de emissão dos analitos na análise por MIP OES, logo, a curva analítica mais simples, preparada com a diluição do padrão inorgânico dos elementos é eficaz para determinação multielementar em óleo lubrificante;
- ✓ A capacidade de detecção e quantificação do método para os elementos foram avaliados na forma de LOD e LOQ para Al, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni e Pb. Os valores escalares calculados apresentaram faixas de  $\mu\text{g kg}^{-1}$  compatível com outros trabalhos publicados para MIP OES e competitivo com outras técnicas analíticas (p. ex., AAS, XRF e ICP-OES);
- ✓ O erro e propagação do erro aleatório das medidas não influenciam os resultados obtidos, logo, o método proposto apresenta precisão satisfatória;
- ✓ O erro sistemático, que foi avaliado na forma de recuperação e concordância, apresentando margem satisfatória para garantir a exatidão do método proposto para determinação de Al, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni e Pb em amostras de óleo lubrificante; e
- ✓ A metodologia desenvolvida baseada na extração induzida por quebra de emulsão combinada à espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas para determinação multielementar em amostra de óleo lubrificante apresenta característica analítica favorável e competitiva quando comparada com os outros arranjos (tratamento de amostra/técnica espectroanalítica).

---

# ***Capítulo V: Aplicação da análise multivariada na discriminação de óleos lubrificantes***

---

## **5. Introdução**

Inúmeros trabalhos avaliaram amostras de óleo lubrificante (óleo de motor) novo e usado para avaliar as concentrações dos elementos (p. ex., Cu, Cr, Pb, Mo, Fe, Mg, Fe, Mg e Ni) que são incorporados a matriz à medida que ocorre o desgaste dos componentes metálicos, assim como os elementos aditivos (p.ex., Ca, P, S e Zn), que são monitorados para esse tipo de amostra [2,15,23,56,58,62]. A determinação desses metais de desgaste é um escopo relevante da tribologia, e tem sido objeto de estudo para justificar as buscas de materiais mais resistentes ao processo de fricção em altas temperaturas e pressão, assim com lubrificantes mais eficazes e com custo viável. Além do mais, a avaliação das concentrações das espécies químicas no lubrificante usado no motor de combustão interna é crucial para avaliar a deterioração dos seus componentes e do óleo, e atestar a qualidade dos insumos que são adicionados ao óleo base para aperfeiçoar sua funcionalidade [31,32].

A avaliação dos dados gerados por técnicas espectroanalíticas pode ser dificultada com a quantidade de respostas obtidas para cada amostra, contudo, métodos multivariados podem ser explorados para simplificar a matriz de dados primários, e permitir análise mais ágil com triagem simultânea [184,185]. Dentre as estratégias para análise multivariada, destaca-se a análise por componentes principais (PCA), que é o método de reconhecimento de padrão não supervisionado capaz de identificar correlação entre as respostas analíticas e as amostras [186]. O emprego da PCA para análise exploratória é relatado na literatura para diferentes amostras, incluindo, óleo lubrificante, que foi classificado em função da composição elementar no período de utilização das amostras em diferentes maquinários agrícolas [187]. Outra abordagem quimiométrica para análise exploratória que tem ganhado visibilidade é uma segmentação da inteligência artificial, denominada de redes neurais artificiais (ANN's) [188]. As ANN's exibem diferentes arquiteturas, com destaque para os mapas auto-organizáveis (SOM) ou rede Kohonen (KN), que são qualificados por

ser um modelo de aprendizagem não supervisionado com capacidade de fornecer informações que não são visualizadas com modelos convencionais [189].

Portanto, o propósito deste capítulo foi realizar análise exploratória de amostras de óleo lubrificante em função das concentrações dos metais de desgaste (Al, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni e Pb) determinados pelo método baseado em extração induzida por quebra de emulsão (EIEB) e na espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES) desenvolvido explorando ferramentas quimiométricas, análise por componentes principais (PCA) e o mapa auto-organizável (SOM).

## **5.1. Metodologia**

Outras 10 amostras de óleo lubrificantes (óleo de motor) coletadas de diferentes carros em uma oficina automotiva na cidade de Itabuna (Bahia, Brasil) foram analisadas usando o método desenvolvido e discutido nos capítulos anteriores para a determinação das concentrações ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) de Al, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni e Pb. Os resultados dessas amostras foram reunidos com os dados das concentrações das 6 amostras estudadas nos capítulos anteriores, resultando em uma matriz de dados com 16 linhas (amostras) e 9 colunas (elementos).

### **5.1.1. Análise exploratória**

#### **5.1.1.1. Análise por componentes principais**

Os valores das réplicas ( $n=3$ ) das concentrações dos metais de desgaste nas amostras foram pré-processados usando o autoescalamento (normalização) para admitir que todas as variáveis apresentem o mesmo peso. Os dados processados foram transcritos para uma rotina indexada no *software* Statistica® (StatSoft, Tulsa, OK, EUA) para obtenção das correlações entre as concentrações dos elementos e as amostras de óleo lubrificante através da análise de componentes principais (PCA).

#### **5.1.1.2. Mapa auto-organizável de Kohonen**

O mapa auto-organizável (SOM) foi empregado para completar e expandir a análise exploratória das amostras de óleo lubrificante. Os valores escalares das concentrações médias para as 16 amostras estudadas foram normalizadas usando transformação de função linear (*input*) e processados com a rotina escrita na ferramenta SOM Toolbox versão 2.1 (Laboratório de Ciência da Informação e Computação, Aalto University, Finlândia) para obtenção dos mapas discriminatórios.



## 5.2. Resultados e discussão

O método desenvolvido a partir da extração induzida por quebra de emulsão combinado à MIP OES foi aplicado a 16 amostras de óleo lubrificante coletados de automóveis com diferentes modelos/ marcas<sup>PP</sup> (A, B, C, D, E, F, G, H, I e J) e anos (2010 – 2020) (**Tabela 16**), e foram agrupadas em dois grupos distintos. As amostras registradas com SLO01 a SLO013 são óleos lubrificantes automotivos usados, enquanto as amostras registradas com SLO014 a SLO016 são amostras novas de diferentes marcas, que foram empregadas como referência para aferir a influência do processo tribológico nas amostras.

As amostras usadas têm concentrações de metais de desgaste mais altas quando comparadas às amostras novas. As amostras de óleo usadas estão em contato com componentes metálicos que sofrem corrosão e desgaste com o processo de fricção em alta temperatura e pressão elevada, contribuindo para o aumento das concentrações de Cu, Fe, Al, Cr, Ni, Mo, Mg, Mn e Pb. Além disso, a presença Mg neste tipo de amostra está relacionada aos aditivos que são usados para melhorar a funcionalidade do óleo lubrificante no motor de combustão interna [3,54]. Apesar do método desenvolvido não possuir uma capacidade de quantificação para amostras novas ou sem uso, ainda assim é possível aferir que o desgaste e aditivos contaminam as amostras. A amplitude de variação das concentrações dos elementos foi elevada, com variações entre ( $\text{mg kg}^{-1}$ ): 2,49 – 106; 1,78 – 24,8; 0,25 – 21,6; 16,4 – 378; 7,78 – 76,5; 0,33 – 9,65; 4,65 – 43,2; 1,58 – 11,1 e 4,6 – 12,6 para Al, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni e Pb respectivamente. Essas faixas de concentrações estão de acordo com outros trabalhos de tribologia que estudaram a presença desses elementos com o uso das amostras [2,15,23,56,58,62].

---

<sup>PP</sup> Esse trabalho não apresenta finalidade comercial e nem para propaganda, logo, para evitar equívoco, as montadoras e modelos não foram identificados.

**Tabela 16.** Identificação das amostras de óleo lubrificante e as concentrações (média  $\pm$  desvio padrão, n=3) dos metais de desgaste determinados pelo desenvolvido nos capítulos anteriores.

Amostra	Estado	Montadora/ Marca	Modelo	Ano	Cu	Ni	Mo	Mg	Fe	Mn	Pb	Cr	Al
					mg kg <sup>-1</sup>								
SLO01		S/R <sup>qq</sup>	S/R	2022	20,0 $\pm$ 0,6	4,22 $\pm$ 0,41	43,2 $\pm$ 0,8	76,5 $\pm$ 5,6	149 $\pm$ 5	3,22 $\pm$ 0,07	4,76 $\pm$ 0,11	2,95 $\pm$ 0,18	106 $\pm$ 8
SLO02		M1	A	2014	$\leq$ 4,2 <sup>rr</sup>	5,27 $\pm$ 0,34	5,84 $\pm$ 0,10	7,78 $\pm$ 0,37	378 $\pm$ 1	$\leq$ 3,7	$\leq$ 41	1,78 $\pm$ 0,12	50,8 $\pm$ 3,0
SLO03		M2	B	2021	21,7 $\pm$ 0,5	11,1 $\pm$ 0,1	4,49 $\pm$ 0,06	33,8 $\pm$ 0,5	67,3 $\pm$ 2,4	9,61 $\pm$ 0,09	12,5 $\pm$ 0,1	22,4 $\pm$ 0,3	3,15 $\pm$ 0,06
SLO04		M3	C	2020	3,52 $\pm$ 0,05	10,3 $\pm$ 0,1	8,77 $\pm$ 0,11	56,9 $\pm$ 2,0	27,0 $\pm$ 2,2	6,13 $\pm$ 0,22	12,1 $\pm$ 0,1	24,8 $\pm$ 1,9	2,49 $\pm$ 0,12
SLO05		M2	B	2020	21,4 $\pm$ 2,1	11,1 $\pm$ 0,1	4,65 $\pm$ 0,21	33,4 $\pm$ 1,6	70,4 $\pm$ 3,4	9,65 $\pm$ 0,38	12,6 $\pm$ 0,2	22,3 $\pm$ 0,4	3,18 $\pm$ 0,10
SLO06		M2	D	2021	21,0 $\pm$ 0,8	11,1 $\pm$ 0,1	4,46 $\pm$ 0,05	33,9 $\pm$ 0,5	69,8 $\pm$ 1,5	9,56 $\pm$ 0,08	12,5 $\pm$ 0,1	22,4 $\pm$ 0,3	3,15 $\pm$ 0,04
SLO07	Usado	M4	E	2010	5,95 $\pm$ 0,15	1,58 $\pm$ 0,12	42,9 $\pm$ 1,4	35,0 $\pm$ 2,1	199 $\pm$ 12	0,57 $\pm$ 0,03	$\leq$ 41	3,0 $\pm$ 0,3	50,8 $\pm$ 4,2
SLO08		M3	C	2017	2,92 $\pm$ 0,23	2,78 $\pm$ 0,13	14,5 $\pm$ 0,6	18,8 $\pm$ 0,4	310 $\pm$ 15	0,45 $\pm$ 0,02	$\leq$ 41	3,14 $\pm$ 0,25	17,2 $\pm$ 1,5
SLO09		M1	F	2010	2,64 $\pm$ 0,05	3,14 $\pm$ 0,23	13,8 $\pm$ 0,3	16,8 $\pm$ 1,0	324 $\pm$ 6	0,33 $\pm$ 0,03	7,37 $\pm$ 0,33	2,02 $\pm$ 0,17	40,5 $\pm$ 1,4
SLO10		M4	E	2010	5,77 $\pm$ 0,62	3,03 $\pm$ 0,12	40,6 $\pm$ 3,4	64,0 $\pm$ 5,5	162 $\pm$ 11	0,64 $\pm$ 0,01	1,96 $\pm$ 0,22	2,92 $\pm$ 0,04	55,8 $\pm$ 3,0
SLO11		M1	F	2010	5,46 $\pm$ 0,35	2,02 $\pm$ 0,17	37,1 $\pm$ 3,0	56,3 $\pm$ 3,6	184 $\pm$ 16	0,68 $\pm$ 0,03	5,46 $\pm$ 0,64	2,81 $\pm$ 0,34	98,1 $\pm$ 7,1
SLO12		M3	C	2017	5,34 $\pm$ 0,37	3,47 $\pm$ 0,27	37,5 $\pm$ 1,2	75,7 $\pm$ 7,8	158 $\pm$ 9	0,68 $\pm$ 0,05	6,68 $\pm$ 0,71	2,52 $\pm$ 0,22	41,58 $\pm$ 1,75
SLO13		M5	G	2019	2,69 $\pm$ 0,12	10,3 $\pm$ 0,1	9,99 $\pm$ 0,92	59,3 $\pm$ 1,4	24,7 $\pm$ 0,7	5,95 $\pm$ 0,13	12,4 $\pm$ 0,1	24,2 $\pm$ 0,3	2,58 $\pm$ 0,06
SLO14		M6	S <sup>ss</sup>	-	$\leq$ 4,2	$\leq$ 8,5	$\leq$ 6,7	$\leq$ 3,9	16,9 $\pm$ 0,8	$\leq$ 3,7	$\leq$ 41	3,06 $\pm$ 0,27	5,88 $\pm$ 0,26
SLO15	novo	M6	M <sup>tt</sup>	-	2,59 $\pm$ 0,27	$\leq$ 8,5	$\leq$ 6,7	$\leq$ 3,9	16,3 $\pm$ 2,1	$\leq$ 3,7	$\leq$ 41	3,53 $\pm$ 0,29	9,29 $\pm$ 0,24
SLO16		M6	SS <sup>uu</sup>	-	$\leq$ 4,2	$\leq$ 8,5	$\leq$ 6,7	$\leq$ 3,9	$\leq$ 15	$\leq$ 3,7	$\leq$ 41	3,00 $\pm$ 0,32	4,73 $\pm$ 0,16

Fonte: Elaboração do autor

<sup>qq</sup> Sem registro.

<sup>rr</sup> Limite de quantificação do método,  $\mu\text{g kg}^{-1}$ .

<sup>ss</sup> Sintético.

<sup>tt</sup> Mineral.

<sup>uu</sup> Semissintético.

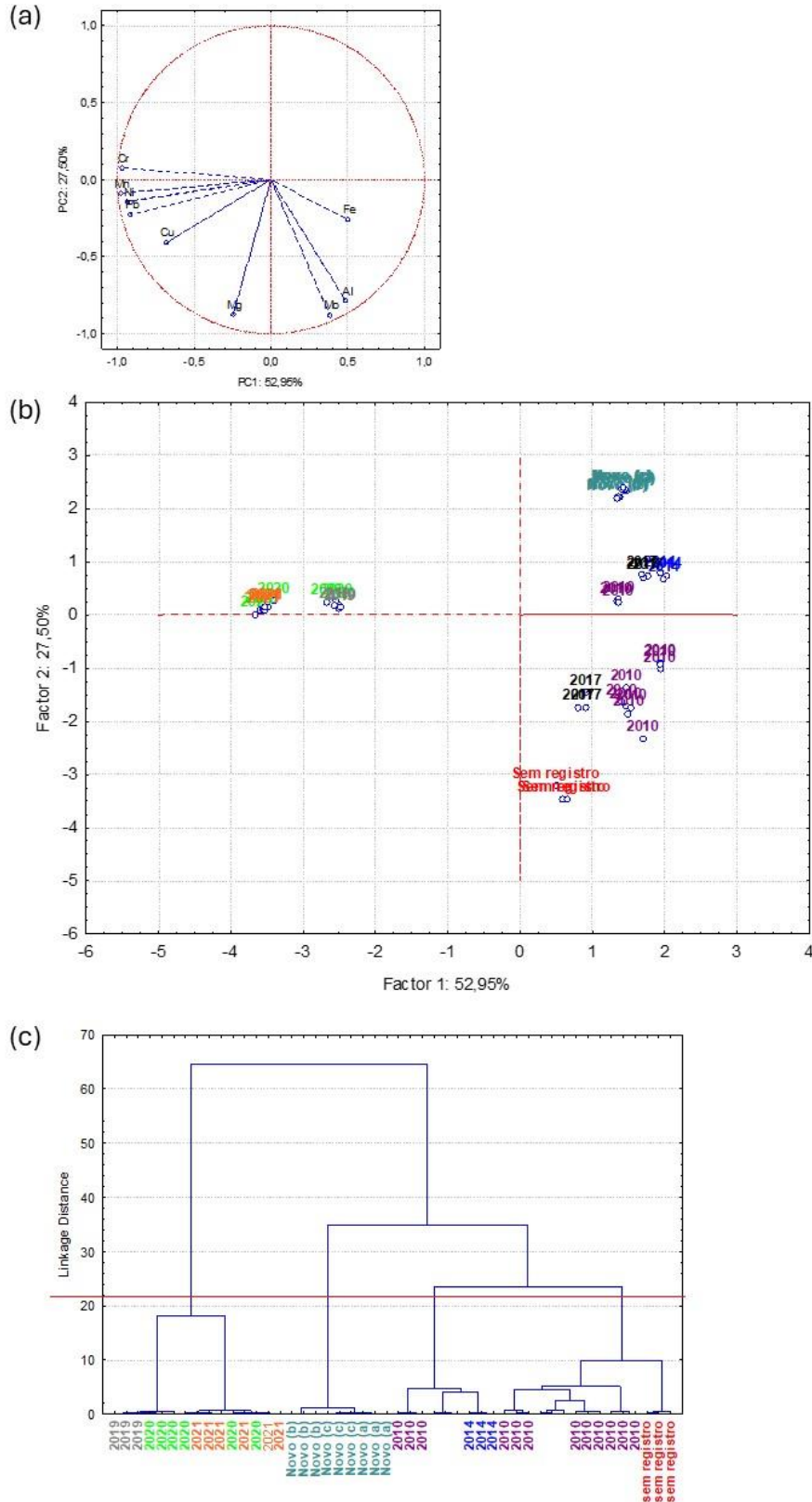
A análise exploratória por meio da análise de componentes principais (PCA) apresentou as possíveis correlações entre as concentrações<sup>vv</sup> dos elementos (Al, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni e Pb) e as amostras de lubrificante. O gráfico de pesos (**Figura 23a**) mostrou que apesar de ser possível reduzir a matriz de dados para 9 vetores, as duas primeiras componentes parciais (PC1 e PC2) explicam 80,45 % da variância total, portanto, as outras componentes principais são insignificantes para esse trabalho. As maiores correlações foram obtidas entre Mn, Pb, Cr com Ni ( $\geq 0,9$ ), essa tendência é explicada em função da maior superfície de contato dos componentes do motor de combustão interna (parede do cilindro, metal do rolamento e nas vedações, pistões e camisas do cilindro, rolamento e da válvula), além disso, são as peças que sofrem mais desgastes no processo tribológico. A variável em função da concentração de Mg é único elemento vestigial que é não considerando de desgaste, mas de aditivo e contaminação por atmosfera, conseqüentemente, sua maior correlação é com Mo, que é um elemento presente nas vedações do sistema.

É perceptível a tendência da separação das amostras em dois grupos com a comparação do gráfico de scores (**Figura 23b**) com o de pesos: um grupo com óleos novos (sem uso) e outro com amostras de lubrificantes usadas. Portanto, o fenômeno tribológico (fricção ↔ desgaste ↔ lubrificação) de fato causa impacto na concentração dos metais de desgaste nas amostras de óleo lubrificante que são usados no motor de combustão interna. Além disso, as amostras de óleo de motor usadas foram classificadas em dois subgrupos: um localizado no primeiro quadrante (**Figura 23b**) referente a carros montados no período entre 2010 e 2017 e um segundo grupo localizado no quarto quadrante (**Figura 23b**) para veículos montados entre os períodos 2019 e 2021, apontando que maquinários mais antigos tendem a sofrer mais com desgastes, uma vez que processos, incluindo corrosão, tornam as peças mais frágeis e suscetível a fragmentação, por exemplo. A análise de agrupamentos hierárquicos (HCA) projetada com a distância euclidiana (**Figura 23c**) colabora com a tendência observada nas amostras obtidas por meio da PCA com a separação das amostras em nova e usadas, que por sua vez é classificada em função do ano que o automóvel foi montado.

---

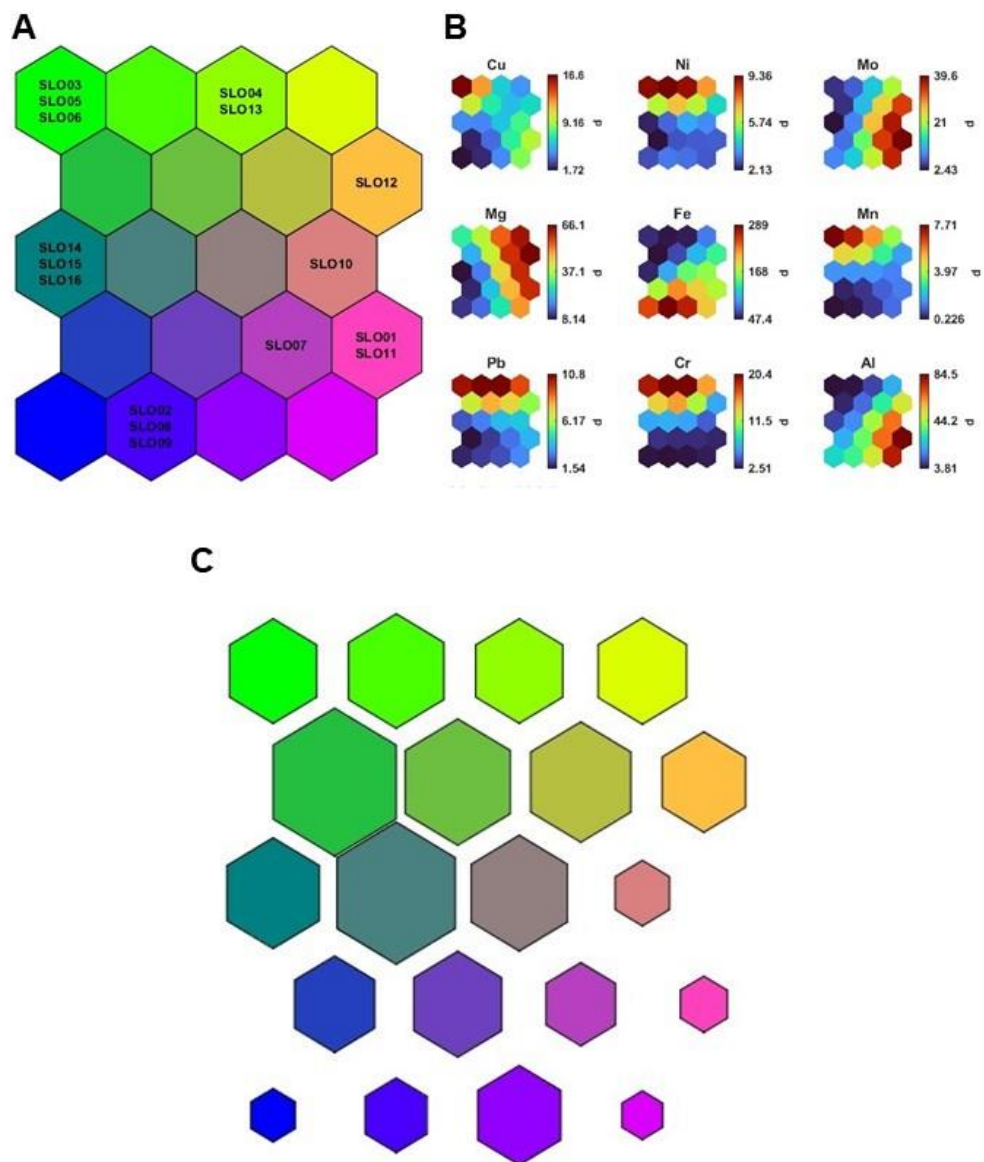
<sup>vv</sup> mg kg<sup>-1</sup>.

**Figura 23:** Análise de componentes principais em função das concentrações dos metais de desgaste determinados nas amostras de lubrificante e ano do automóvel. (a) Gráfico de pesos de PC1 e PC2 para as concentrações de 9 elementos. (b) Gráficos de scores de PC1 e PC2 para 16 amostras. (c) Dendrograma pelo método de Ward's (HCA).



O uso da rede neural artificial na forma de mapa auto-organizável de Kohonen para o processamento dos dados obtidos nos capítulos anteriores foi empregado para complementar a análise exploratória de óleo lubrificante automotivo, indicando que as concentrações ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) dos metais de desgaste como variáveis de entrada (*input*) colaboram para a discriminação das amostras de óleo de motor no mapa com dimensões [5x4] (**Figura 24a**):

**Figura 24:** (a) matriz de distância com a disposição das amostras de óleo lubrificante. (b) Variáveis de entrada (*input*) e sua relevância em função dos valores das concentrações. (c) Distância dos neurônios.



Fonte: Elaboração do autor

A limitação da capacidade de detecção e quantificação substancial do método desenvolvido nos capítulos anteriores permitiu determinar somente alumínio (Al), cromo (Cr), cobre (Cu) e ferro (Fe) nas amostras novas. As concentrações dessas espécies, utilizadas como dados de entrada (*input*), não foram suficientes para a formação de *clusters* e, portanto, para distinguir as origens das amostras entre si. Contudo, um grupo com tonalidade azul agrupa essas amostras novas (SLO14, 15 e 16), associando-as em função das baixas concentrações dos metais de desgaste. Enquanto as amostras usadas para lubrificação dos motores de combustão interna são separadas em dois *clusters* distintos em função do ano de produção do automóvel e agrupadas em 2 grupos dominantes: tonalidade verde contendo as amostras SLO03, SLO05, SLO06, SLO04 e SLO13, que sofrem influência efetiva das correlações entre os elementos Ni, Cr e Pb; roxo (SLO01, SLO02, SLO07, SLO08, SLO09 e SLO11) com os elementos Mo, Al e Fe (**Figura 24b**). Apesar das amostras SLO10 e SLO12 estarem numa região predominante para amostras com motores mais antigos, não existe correlação entre metais de desgaste para seu agrupamento, tal percepção é convalidada com as distâncias entre os neurônios na **Figura 24c**.

Destaca-se na **Figura 24a** as adjacências das amostras oriundas de motores (ICE) mais antigos, assim como é observado para análise por componentes principais (PCA). Além do mais, o mapa de Kohonen SOM expandiu a visualização das amostras, agrupando 3 automóveis (SLO03, SLO05 e SLO06) da mesma montadora em função majoritária da maior concentração de cobre (Cu) indicando, principalmente, desgaste dos rolamentos, anéis de válvulas e guias, e que apesar de serem modelos diferentes, esses automóveis possuem motores 1.0 com arquitetura de 3 cilindros e apresentam funcionamentos análogos e componentes com mesmo grau de preservação em função do tempo [3]. O grupo roxo também discrimina amostras da mesma montadora e modelo (SLO09 e 11). Contudo, essa análise referente a fabricação é uma análise genérica, uma vez que algumas amostras (SLO04, SLO08 e SLO09) da mesma montadora, modelo e ano estão classificados em grupos distintos, isso é justificado em função do universo finito e limitado de amostra, e da concentração dos metais de desgaste depender de diferentes fatores que não foram controlados nesse estudo (p.ex., óleo base, aditivos, componentes, tempo de uso, troca e tipo do lubrificante, distância percorrida, etc.). No entanto, com a amostragem e análise multielementar do óleo lubrificante, juntamente, com emprego de

ferramentas quimiométricas é possível avaliar influência do processo tribológico nas amostras usadas e prever o desgaste localizado da máquina e a vida útil do óleo lubrificante com eficácia antes que o motor de combustão interna sofra um dano irreparável.

### **5.3. Considerações parciais**

- ✓ O emprego de ferramentas quimiométricas apresentou eficácia para distinguir amostras de óleo lubrificante (óleo de motor) usado e novo em função dos metais de desgaste (Al, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni e Pb) determinados pelo método desenvolvido nos capítulos anteriores baseada na extração induzida por quebra de emulsão e na espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas;
- ✓ A simplificação da matriz de dados com análise de componentes principais (PCA) foi eficiente para que a análise exploratória primária discriminasse as amostras em dois grupos, amostras novas e usadas, e para que distinguísse as amostras usadas em função do tempo do motor; e
- ✓ O emprego da inteligência artificial na forma de Mapa auto-organizável (SOM) de Kohonen certificou os resultados da PCA, classificando as amostras 3 grupos e inferiu a separação genérica das amostras em montadoras com correlação das concentrações dos metais de desgaste.



---

## ***Capítulo VI: Considerações finais***

---

Esse trabalho buscou desenvolver e validar um método analítico para amostras de óleo lubrificante estudando as variáveis de processo que influenciam a extração induzida por quebra de emulsão (EIEB) e avaliando as interferências (espectrais e não espectrais) na intensidade de emissão dos analitos na espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OE). Os resultados obtidos colaboram para que a junção EIEB e MIP OES seja adotada com um dos procedimentos para avaliação de amostras de óleo lubrificante. A otimização das variáveis de processo combinando a forma excludente com um multivariado (metodologias de superfícies de respostas) para obtenção de ponto experimental global foi eficaz, e garante que o arranjo analítico proposto empregue uma quantidade menor de reagentes com menor grau periculosidade, e não existem indícios de interferências que prejudiquem as figuras de mérito (p. ex., precisão e exatidão) na região experimental estudada. Além do mais, o método não requer a preparação de uma curva analítica mais elaborada. Apenas o padrão inorgânico diluído com água ultrapura garantiu precisão e exatidão, apresentando capacidade de detecção e quantificação similar aos outros trabalhos com N<sub>2</sub>-MIP e competitivo em relação ao Ar-ICP. A EIEB para simplificação da matriz do óleo lubrificante apresentou uma estratégia formidável, especialmente, em função da quantidade de analito disponível para quantificação que foi satisfatório para 9 metais de desgaste, diferente da metodologia baseada na decomposição química com ácido mineral em cavidade assistida por micro-onda que a sua capacidade de disponibilidade de analito é infringida por causa da necessidade da diluição do digerido. A análise dos dados, concentrações dos metais de desgaste, nas amostras fazendo uso da análise multivariada corrobora com outros trabalhos da tribologia que avaliaram desgastes dos componentes em motores e discutem a triagem das amostras em grupos. A análise por componentes principais apresentou resultado satisfatório para a classificação, enquanto a inteligência artificial na forma de mapa auto-organizável de Kohonen ratificou essa classificação primária e expandiu para sinalizar que a origem (modelo e montadora) do óleo influencia a concentração dos metais de desgaste nas amostras. No entanto, é importante frisar que esse agrupamento é resultado de um estudo em um universo limitado, e por isso recomenda-se que trabalhos com maior

número de amostras e com controle (p.ex., óleo base, aditivos, componentes, tempo de uso do lubrificante, distância percorrida, etc.) sejam realizados no futuro. Em resumo esse trabalho que iniciou no arranjo analítico EIEB-MIP OES é um estudo sistemático (otimização ↔ interferência ↔ validação ↔ Aplicação) que complementa o estado da arte para química analítica, demonstrando a produtividade das formas de otimização explorada para as variáveis de processo, no emprego de ferramentas quimiométricas (PCA e SOM) para análise exploratória e “sinergia” do preparo de amostra (EIEB) com a técnica espectroanalítica (MIP OES) e sua competência em termos de figuras de mérito. Além disso, a hipótese apresentada extrapola o campo da química analítica no desenvolvimento de método, alcançando a tribologia, de forma que colabora com indicação de que o processo de lubrificação, desgaste e fricção contribui para aumento das concentrações dos metais de desgaste (tribologia analítica).

## Referências

- [1] P. Yaroshchuk, R.J.S. Morrison, D. Body, B.L. Chadwick, Quantitative determination of wear metals in engine oils using LIBS: The use of paper substrates and a comparison between single- and double-pulse LIBS, *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc* 60 (2005) 1482–1485. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2005.09.002>.
- [2] M.F.B. Mota, E.M. Gama, G. de C. Rodrigues, G.D. Rodrigues, C.C. Nascentes, L.M. Costa, A dilute-and-shoot sample preparation strategy for new and used lubricating oils for Ca, P, S and Zn determination by total reflection X-ray fluorescence, *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc* 139 (2018) 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2017.10.013>.
- [3] A. Wolak, G. Zając, W. Gołębiowski, Determination of the content of metals in used lubricating oils using AAS, *Pet Sci Technol* 37 (2019) 93–102. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1511584>.
- [4] A. V. Zmozinski, A. De Jesus, M.G.R. Vale, M.M. Silva, Determination of calcium, magnesium and zinc in lubricating oils by flame atomic absorption spectrometry using a three-component solution, *Talanta* 83 (2010) 637–643. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.10.013>.
- [5] B.F. Reis, M. Knochen, G. Pignalosa, N. Cabrera, J. Giglio, A multicommutated flow system for the determination of copper, chromium, iron and lead in lubricating oils with detection by flame AAS, *Talanta* 64 (2004) 1220–1225. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.03.070>.
- [6] R.M. Souza, C.L.P. Da Silveira, R.Q. Aucélio, Determination of refractory elements in used lubricating Oil by ICPOES employing emulsified sample introduction and calibration with inorganic standards, *Analytical Sciences* 20 (2004) 351–355. <https://doi.org/10.2116/analsci.20.351>.
- [7] Yousef Al-Dalahmeh, H.M. Al-Swaidan, A.H. Al-Ghamdi, Combination of Ultrasonication and Induced Emulsion Breaking for Efficient Extraction of Wear Metals from Lubricating Oils with Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry Determination, *Journal of Analytical Chemistry* 74 (2019) 71–80. <https://doi.org/10.1134/S1061934819010039>.
- [8] R. Serrano, G. Grindlay, L. Gras, J. Mora, Evaluation of calcium-, carbon- and sulfur-based non-spectral interferences in high-power MIP-OES: comparison with ICP-OES, *J Anal At Spectrom* 34 (2019) 1611–1617. <https://doi.org/10.1039/C9JA00148D>.
- [9] V. Balaram, Microwave plasma atomic emission spectrometry (MP-AES) and its applications – A critical review, *Microchemical Journal* 159 (2020) 105483. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105483>.
- [10] B.M. Fontoura, F.C. Jofré, T. Williams, M. Savio, G.L. Donati, J.A. Nóbrega, Is MIP-OES a suitable alternative to ICP-OES for trace element analysis?, *J Anal At Spectrom* 37 (2022) 966–984. <https://doi.org/10.1039/D1JA00375E>.

- [11] C.B. Williams, B.T. Jones, G.L. Donati, Naturally occurring molecular species used for plasma diagnostics and signal correction in microwave-induced plasma optical emission spectrometry, *J Anal At Spectrom* 33 (2018) 1224–1232. <https://doi.org/10.1039/c8ja00086g>.
- [12] G.L. Donati, R.S. Amais, D. Schiavo, J.A. Nóbrega, Determination of Cr, Ni, Pb and V in gasoline and ethanol fuel by microwave plasma optical emission spectrometry, *J Anal At Spectrom* 28 (2013) 755. <https://doi.org/10.1039/c3ja30344f>.
- [13] A.B.S. Silva, J.M. Higuera, A.R.A. Nogueira, Internal standardization and plasma molecular species: signal correction approaches for determination of phosphorus from phospholipids in meat by MIP OES, *J Anal At Spectrom* 34 (2019) 782–787. <https://doi.org/10.1039/C8JA00339D>.
- [14] A.B.S. Silva, Í.P. Sá, J.M. Higuera, A.R.A. Nogueira, Feasibility of Dispersive Liquid–Liquid Microextraction for Molybdenum Determination in Lamb Meat by MIP OES, *Food Anal Methods* 14 (2021) 496–502. <https://doi.org/10.1007/s12161-020-01898-x>.
- [15] S.J. Abellán-Martín, M.Á. Aguirre, A. Canals, Applicability of microwave induced plasma optical emission spectrometry for wear metal determination in lubricant oil using a multinebulizer, *J Anal At Spectrom* 38 (2023) 1379–1386. <https://doi.org/10.1039/D3JA00093A>.
- [16] C.B. Williams, R.S. Amais, B.M. Fontoura, B.T. Jones, J.A. Nóbrega, G.L. Donati, Recent developments in microwave-induced plasma optical emission spectrometry and applications of a commercial Hammer-cavity instrument, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 116 (2019) 151–157. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.05.007>.
- [17] A.F. Carneiro, C.N. Carneiro, L. de N Pires, L.S.G. Teixeira, S.M. Azcarate, F. de S Dias, D-optimal mixture design for the optimization of extraction induced by emulsion breaking for multielemental determination in edible vegetable oils by microwave-induced plasma optical emission spectrometry, *Talanta* 219 (2020) 121218. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121218>.
- [18] R.J. Cassella, D.M. Brum, C.E.R. de Paula, C.F. Lima, Extraction induced by emulsion breaking: a novel strategy for the trace metals determination in diesel oil samples by electrothermal atomic absorption spectrometry, *J Anal At Spectrom* 25 (2010) 1704. <https://doi.org/10.1039/c0ja00035c>.
- [19] R.J. Cassella, D.M. Brum, N.F. Robaina, A.A. Rocha, C.F. Lima, Extraction induced by emulsion breaking for metals determination in diesel oil by ICP-MS, *J. Anal. At. Spectrom.* 27 (2012) 364–370. <https://doi.org/10.1039/C2JA10279J>.
- [20] P. de O. Vicentino, D.M. Brum, R.J. Cassella, Development of a method for total Hg determination in oil samples by cold vapor atomic absorption spectrometry after its extraction induced by emulsion breaking, *Talanta* 132 (2015) 733–738. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.10.019>.

- [21] P.O. Vicentino, R.J. Cassella, Novel extraction induced by microemulsion breaking: a model study for Hg extraction from Brazilian gasoline, *Talanta* 162 (2017) 249–255. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.10.032>.
- [22] L.F.S. Caldas, D.M. Brum, C.E.R. de Paula, R.J. Cassella, Application of the extraction induced by emulsion breaking for the determination of Cu, Fe and Mn in used lubricating oils by flame atomic absorption spectrometry, *Talanta* 110 (2013) 21–27. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.03.017>.
- [23] A. Fernandes, J.O. Vinhal, A.J.B. Dutra, R.J. Cassella, Study of the extraction of Ca, Mg and Zn from different types of lubricating oils (mineral, semi-synthetic and synthetic) employing the emulsion breaking strategy, *Microchemical Journal* 145 (2019) 1112–1118. <https://doi.org/10.1016/J.MICROC.2018.12.043>.
- [24] Y.-M. He, F.-F. Zhao, Y. Zhou, F. Ahmad, Z.-X. Ling, Extraction induced by emulsion breaking as a tool for simultaneous multi-element determination in used lubricating oils by ICP-MS, *Analytical Methods* 7 (2015) 4493–4501. <https://doi.org/10.1039/C4AY03024A>.
- [25] M.M. Islam, M. Hasanuzzaman, A.K. Pandey, N.A. Rahim, Modern energy conversion technologies, in: *Energy for Sustainable Development*, Elsevier, 2020: pp. 19–39. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814645-3.00002-X>.
- [26] N. Kumar, A. Sonthalia, H.S. Pali, Sidharth, Diesel and Gasoline Engines, IntechOpen, 2020. <https://doi.org/10.5772/intechopen.75259>.
- [27] J.B. Heywood, *Internal combustion engine fundamentals*, McGraw-Hill Education., 2018.
- [28] C. Donnet, A. Erdemir, Historical developments and new trends in tribological and solid lubricant coatings, *Surf Coat Technol* 180–181 (2004) 76–84. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.10.022>.
- [29] E. Ciulli, Tribology and Industry: From the Origins to 4.0, *Front Mech Eng* 5 (2019). <https://doi.org/10.3389/fmech.2019.00055>.
- [30] J. David, R. Hayes, J. Hui, R. Nay, Nanoindentation as an alternative to mechanical abrasion for assessing wear of polymeric automotive coatings, *J Coat Technol Res* 13 (2016) 677–690. <https://doi.org/10.1007/s11998-016-9782-8>.
- [31] N. Kumar, A. Bharti, H.S. Goyal, K.K. Patel, THE EVOLUTION of BRAKE FRICTION MATERIALS: A REVIEW, *Materials Physics and Mechanics* 47 (2021) 796–815. [https://doi.org/10.18149/MPM.4752021\\_13](https://doi.org/10.18149/MPM.4752021_13).
- [32] S. Zhang, Green tribology: Fundamentals and future development, *Friction* 1 (2013) 186–194. <https://doi.org/10.1007/s40544-013-0012-4>.
- [33] L. Guzzella, C.H. Onder, *Introduction to Modeling and Control of Internal Combustion Engine Systems*, Springer Berlin Heidelberg, 2004. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-08003-0>.

- [34] M. Bunce, N. Peters, Subramanyam. S. K. Pothuraju, H.R. Braxill, INTERNAL COMBUSTION ENGINES AND COMBUSTION ELEMENTS, in: Institution of Mechanical Engineers (Ed.), INTERNAL COMBUSTION ENGINES AND POWERTRAIN SYSTEMS FOR FUTURE TRANSPORT 2019, Birmingham, UK, 2019. <https://doi.org/10.1201/9781003023982>.
- [35] W.J. Bartz, Lubricants and the environment, 1998.
- [36] Z. Yu, D.S. Liscinsky, E.L. Winstead, B.S. True, M.T. Timko, A. Bhargava, S.C. Herndon, R.C. Miake-Lye, B.E. Anderson, Characterization of lubrication oil emissions from aircraft engines, *Environ Sci Technol* 44 (2010) 9530–9534. <https://doi.org/10.1021/es102145z>.
- [37] N. Hourani, H. Muller, F.M. Adam, S.K. Panda, M. Witt, A.A. Al-Hajji, S.M. Sarathy, Structural Level Characterization of Base Oils Using Advanced Analytical Techniques, *Energy & Fuels* 29 (2015) 2962–2970. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00038>.
- [38] O. Lacroix-Andrivet, S. Moualdi, M. Hubert-Roux, C. Loutelier Bourhis, A.L. Mendes Siqueira, C. Afonso, Molecular Characterization of Formulated Lubricants and Additive Packages Using Kendrick Mass Defect Determined by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry, *J Am Soc Mass Spectrom* 33 (2022) 1194–1203. <https://doi.org/10.1021/jasms.2c00050>.
- [39] W. Dresel, Synthetic Base Oils, in: *Lubricants and Lubrication*, Wiley, 2017: pp. 83–116. <https://doi.org/10.1002/9783527645565.ch5>.
- [40] B.K. Sharma, A. Adhvaryu, S.K. Sahoo, A.J. Stipanovic, S.Z. Erhan, Influence of chemical structures on low-temperature rheology, oxidative stability, and physical properties of group II and III base oils, *Energy and Fuels* 18 (2004) 952–959. <https://doi.org/10.1021/ef0340615>.
- [41] A.S. Gross, Simple Physics-Guided Compositional Model for Kinematic Viscosity at 100 °c for Groups II and III Base Oils and Base Stocks, *Ind Eng Chem Res* 61 (2022) 9087–9098. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c00576>.
- [42] Ú. Arinbjarnar, S. Rahemipoor, R.J. Christiansen, G. Bissacco, C. V. Nielsen, The impact of usage on the performance of lubricating emulsions in micro-forming, *International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 129 (2023) 1759–1767. <https://doi.org/10.1007/s00170-023-12405-x>.
- [43] D.Z. Segu, C.L. Kim, Performance of composite ZrO<sub>2</sub>/MoDTC nanolubricant as an effective anti-friction and - Wear oil-based additive, *Wear* 536–537 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.wear.2023.205178>.
- [44] M. Harperscheid, J. Omeis, Lubricants for Internal Combustion Engines, in: *Lubricants and Lubrication*, Wiley, 2006: pp. 191–229. <https://doi.org/10.1002/9783527610341.ch9>.
- [45] Brasil, RESOLUÇÃO CONAMA nº 362, de 23 de junho de 2005, Ministério do Meio Ambiente e Mudança do clima, 2005.

- [46] Brasil, RESOLUÇÃO CONAMA Nº 450, DE 6 DE MARÇO DE 2012., Ministério do Meio Ambiente e Mudança do clima, 2012.
- [47] Brasil, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. Portaria nº 125/1999. Regulamenta a atividade de recolhimento, coleta e destinação final do óleo lubrificante usado ou contaminado., Diário oficial da União, 1999. <https://atosoficiais.com.br/anp/portaria-tecnica-n-125-1999->.
- [48] Brasil, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. Portaria nº 127/1999. Estabelece a regulamentação para a atividade de coleta de óleo lubrificante usado ou contaminado., 1999.
- [49] Brasil, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. Portaria nº 128/1999. Regulamenta a atividade industrial de rerrefino de óleo lubrificante usado ou contaminado., 1999.
- [50] Brasil, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. Portaria nº 911/2022. Dispõe sobre as especificações dos óleos básicos e suas regras de comercialização., 2022.
- [51] G.N. e B. Agência Nacional do Petróleo, Painel Dinâmico do Mercado Brasileiro de Lubrificantes, (2024). <https://app.powerbi.com/view?r=eyJrIjoieTY3ODcyNjUtYTY3Yi00YWQ5LTkwMmQtMDdlZTYwYjQxNzY3IiwidCI6IjQ0OTlmNGZmLTl0YTYtNGI0Mi1iN2VmLTUyNGFmY2FkYzkyMyJ9&pageName=ReportSection443b4b9f7bd1048e10ed> (accessed January 1, 2024).
- [52] R. Sánchez, J.L. Todolí, C.-P. Lienemann, J.-M. Mermet, Determination of trace elements in petroleum products by inductively coupled plasma techniques: A critical review, *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc* 88 (2013) 104–126. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2013.06.005>.
- [53] P. Vähöja, I. Välimäki, K. Roppola, T. Kuokkanen, S. Lahdelma, Wear metal analysis of oils, *Crit Rev Anal Chem* 38 (2008) 67–83. <https://doi.org/10.1080/10408340701804434>.
- [54] N.A. Ahmad, K.M. Abdelbary, S.M. Younis, Chemical analysis of engine oils as an indicator to estimate the rate of wear, *Egypt J Chem* 61 (2018) 581–590. <https://doi.org/10.21608/ejchem.2018.3412.1289>.
- [55] Z. Yang, Determination of wear metals in engine oil by mild acid digestion and energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry using solid phase extraction disks, *Talanta* 59 (2003) 673–680. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(02\)00580-5](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00580-5).
- [56] S. Carballo, J. Terán, R.M. Soto, A. Carlosena, J.M. Andrade, D. Prada, Green approaches to determine metals in lubricating oils by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS), *Microchemical Journal* 108 (2013) 74–80. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2013.01.002>.

- [57] C.C. Leite, A. V. Zmozinski, M.G.R. Vale, M.M. Silva, Determination of Fe, Cr and Cu in used lubricating oils by ET AAS using a microemulsion process for sample preparation, *Analytical Methods* 7 (2015) 3363–3371. <https://doi.org/10.1039/C5AY00128E>.
- [58] L. Zheng, F. Cao, J. Xiu, X. Bai, V. Motto-Ros, N. Gilon, H. Zeng, J. Yu, On the performance of laser-induced breakdown spectroscopy for direct determination of trace metals in lubricating oils, *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc* 99 (2014) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2014.06.005>.
- [59] R. Grimmig, S. Lindner, P. Gillemot, M. Winkler, S. Witzleben, Analyses of used engine oils via atomic spectroscopy – Influence of sample pre-treatment and machine learning for engine type classification and lifetime assessment, *Talanta* 232 (2021) 122431. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122431>.
- [60] R.Q. Aucélio, R.M. de Souza, R.C. de Campos, N. Miekeley, C.L.P. da Silveira, The determination of trace metals in lubricating oils by atomic spectrometry, *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc* 62 (2007) 952–961. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2007.05.003>.
- [61] L.B. Guimarães, J.C. Romero, S.M.S. Queiroz, E.G.P. da Silva, D.C. Lima, J.P. Coutinho, F.S. Dias, M.A. Bezerra, F.A.C. Amorim, A New Method for Determination of Mg, Ca, Zn, and Na in Cocoa Butter by FAAS Employing Extraction Induced by Emulsion Breaking and Multivariate Optimization, *Food Anal Methods* 15 (2022) 458–467. <https://doi.org/10.1007/s12161-021-02123-z>.
- [62] S.M. Azcarate, L.P. Langhoff, J.M. Camiña, M. Savio, A green single-tube sample preparation method for wear metal determination in lubricating oil by microwave induced plasma with optical emission spectrometry, *Talanta* 195 (2019) 573–579. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.11.045>.
- [63] M. García, M.Á. Aguirre, A. Canals, A new multinebulizer for spectrochemical analysis: wear metal determination in used lubricating oils by on-line standard dilution analysis (SDA) using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES), *J Anal At Spectrom* 35 (2020) 265–272. <https://doi.org/10.1039/C9JA00255C>.
- [64] J. Cooper, Plasma spectroscopy, 1966. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/29/1/302>.
- [65] J.A.C. Broekaert, *Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas*, Second Edition, 2005.
- [66] K.J. Jankowski, E. Reszke, *Microwave induced plasma analytical spectrometry*, 2011.
- [67] M.R. Hammer, A magnetically excited microwave plasma source for atomic emission spectroscopy with performance approaching that of the inductively coupled plasma, *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc* 63 (2008) 456–464. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2007.12.007>.



- [68] K. Jankowski, E. Reszke, Recent developments in instrumentation of microwave plasma sources for optical emission and mass spectrometry: Tutorial review, *J Anal At Spectrom* 28 (2013) 1196–1212. <https://doi.org/10.1039/c3ja50110h>.
- [69] C. Soares Viana Pacheco, F. Santos Costa, W. Nascimento Guedes, M. Santos de Jesus, T. Pereira das Chagas, A. Maria Pinto dos Santos, D. de Castro Lima, E. Galvão Paranhos da Silva, Application of Mixture Design and Kohonen Neural Network for Determination of Macro- and Microelement in Mullet (*Mugil cephalus*) by MIP OES, *Food Anal Methods* 14 (2021) 1239–1249. <https://doi.org/10.1007/s12161-021-01969-7/Published>.
- [70] A. Akhdhar, M. Schneider, S. Hellmann, A. Orme, E. Carasek, E.M. Krupp, J. Feldmann, The use of microwave-induced plasma optical emission spectrometry for fluorine determination and its application to tea infusions, *Talanta* 227 (2021) 122190. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122190>.
- [71] A. Mollo, A. Sixto, F.C. Jofré, M. Pistón, M. Savio, Lead determination by HG-MIP OES with nitrogen plasma after a variable optimization study, *J Anal At Spectrom* 37 (2022) 89–94. <https://doi.org/10.1039/D1JA00327E>.
- [72] P. Pizzorno, L. Falchi, N. Mañay, M. Pistón, V. Bühl, A simple method for the determination of toxicologically relevant arsenic species in urine by hydride generation microwave-induced plasma optical emission spectrometry for health risk assessment, *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc* 201 (2023) 106630. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2023.106630>.
- [73] A.A. Rocha, L.G.B.A. da Costa, C. Duyck, J.R. Barbosa, R. Lorençatto, Aerosol dilution as a new sample introduction strategy for microwave-induced plasma optical emission spectrometry, *Anal Chim Acta* 1140 (2020) 41–49. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.10.008>.
- [74] K.A.M.L. Cruz, G.L. Donati, F.R.P. Rocha, M.C. Hespanhol, Multi-energy calibration for determining critical metals in nickel-metal hydride battery residues by microwave-induced plasma atomic emission spectrometry, *Analytical Methods* 15 (2023) 3675–3682. <https://doi.org/10.1039/D3AY01035J>.
- [75] L.H.J. Lajunem, *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*, 1997.
- [76] D.A. Goncalves, T. McSweeney, G.L. Donati, Characteristics of a resonant iris microwave-induced nitrogen plasma, *J Anal At Spectrom* 31 (2016) 1097–1104. <https://doi.org/10.1039/c6ja00066e>.
- [77] B.M. Fontoura, A.I. Barros, J.A. Nóbrega, Analysis of urine by MIP-OES: challenges and strategies to correct matrix effects, *Analytical Methods* 15 (2023) 154–163. <https://doi.org/10.1039/D2AY01613C>.
- [78] K.L. Lowery, T. McSweeney, S.P. Adhikari, A. Lachgar, G.L. Donati, Signal correction using molecular species to improve biodiesel analysis by microwave-

- induced plasma optical emission spectrometry, *Microchemical Journal* 129 (2016) 58–62. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.06.012>.
- [79] A. Leclercq, A. Nonell, J.L. Todolí Torró, C. Bresson, L. Vio, T. Vercouter, F. Chartier, Introduction of organic/hydro-organic matrices in inductively coupled plasma optical emission spectrometry and mass spectrometry: A tutorial review. Part I. Theoretical considerations, *Anal Chim Acta* 885 (2015) 33–56. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2015.03.049>.
- [80] C.B. Williams, B.T. Jones, G.L. Donati, Multi-flow calibration applied to microwave-induced plasma optical emission spectrometry, *J Anal At Spectrom* 34 (2019) 1191–1197. <https://doi.org/10.1039/c9ja00091g>.
- [81] S. Subramanian, C. Varaparad, G. Kumari, Determination of burn rate affecting elements in composite solid propellant and its ingredients by microwave-induced plasma optical emission spectrometry, *Analytical Sciences* 39 (2023) 1501–1514. <https://doi.org/10.1007/s44211-023-00372-y>.
- [82] R. Serrano, E. Anticó, G. Grindlay, L. Gras, C. Fontàs, Determination of elemental bioavailability in soils and sediments by microwave induced plasma optical emission spectrometry (MIP-OES): Matrix effects and calibration strategies, *Talanta* 240 (2022) 123166. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.123166>.
- [83] A.F. Lima, M.C. Da Costa, D.C. Ferreira, E.M. Richter, R.A.A. Munoz, Fast ultrasound-assisted treatment of inorganic fertilizers for mercury determination by atomic absorption spectrometry and microwave-induced plasma spectrometry with the aid of the cold-vapor technique, *Microchemical Journal* 118 (2015) 40–44. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2014.07.012>.
- [84] R.C. Machado, C.D.B. Amaral, J.A. Nóbrega, A.R. Araujo Nogueira, Multielemental Determination of As, Bi, Ge, Sb, and Sn in Agricultural Samples Using Hydride Generation Coupled to Microwave-Induced Plasma Optical Emission Spectrometry, *J Agric Food Chem* 65 (2017) 4839–4842. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b01448>.
- [85] D. V. Zubricheva, A. V. Lastovka, I. V. Il'ina, K.P. Volcho, V.D. Tikhova, V.P. Fadeeva, N.F. Salakhutdinov, Determination of elemental impurities Cd, Pb, As, Hg, Co, V, Ni, Pd, Ru, Ag, Pt, Mo, Al, and Fe in highly potent analgesic activity agent by microwave-induced plasma optical emission spectrometry (MIP OES), *Chemical Papers* 76 (2022) 5677–5689. <https://doi.org/10.1007/s11696-022-02275-0>.
- [86] G.L. Donati, R.S. Amais, D. Schiavo, J.A. Nóbrega, Determination of Cr, Ni, Pb and v in gasoline and ethanol fuel by microwave plasma optical emission spectrometry, *J Anal At Spectrom* 28 (2013) 755–759. <https://doi.org/10.1039/c3ja30344f>.
- [87] A.B.S. Silva, J.M. Higuera, A.R.A. Nogueira, Internal standardization and plasma molecular species: signal correction approaches for determination of

- phosphorus from phospholipids in meat by MIP OES, *J Anal At Spectrom* 34 (2019) 782–787. <https://doi.org/10.1039/c8ja00339d>.
- [88] F.A.C. Amorim, B. Welz, A.C.S. Costa, F.G. Lepri, M.Goreti.R. Vale, S.L.C. Ferreira, Determination of vanadium in petroleum and petroleum products using atomic spectrometric techniques, *Talanta* 72 (2007) 349–359. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2006.12.015>.
- [89] M. das graças A. Korn, D.S.S. dos Santos, B. Welz, M.G.R. Vale, A.I.P. Teixeira, D. de C. Lima, S.L.C. Ferreira, Atomic spectrometric methods for the determination of metals and metalloids in automotive fuels – A review, *Talanta* 73 (2007) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.03.036>.
- [90] M. V. Reboucas, S.L.C. Ferreira, B. de B. Neto, Arsenic determination in naphtha by electrothermal atomic absorption spectrometry after preconcentration using multiple injections, *J Anal At Spectrom* 18 (2003) 1267–1273. <https://doi.org/10.1039/b306101a>.
- [91] M. V. Reboucas, S.L.C. Ferreira, B. de B. Neto, Behaviour of chemical modifiers in the determination of arsenic by electrothermal atomic absorption spectrometry in petroleum products, *Talanta* 67 (2005) 195–204. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.02.014>.
- [92] G.P. Brandão, R.C. de Campos, E.V.R. de Castro, H.C. de Jesus, Direct determination of nickel in petroleum by solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Anal Bioanal Chem* 386 (2006) 2249–2253. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0875-6>.
- [93] C. Ceccarelli, A.R. Picón, P.P. Mariangel, E.D. Greaves, Total mercury determination in naphthas by either atomic fluorescence or absorption spectroscopy, *Pet Sci Technol* 18 (2000) 1055–1075. <https://doi.org/10.1080/10916460008949891>.
- [94] G.P. Brandão, R.C. de Campos, E.V.R. de Castro, H.C. de Jesus, Determination of copper, iron and vanadium in petroleum by direct sampling electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc* 62 (2007) 962–969. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2007.05.001>.
- [95] I.M. Dittert, J.S.A. Silva, R.G.O. Araujo, A.J. Curtius, B. Welz, H. Becker-Ross, Simultaneous determination of cobalt and vanadium in undiluted crude oil using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry, *J Anal At Spectrom* 25 (2010) 590–595. <https://doi.org/10.1039/b915194j>.
- [96] I.C.F. Damin, M.B. Dessuy, T.S. Castilhos, M.M. Silva, M.G.R. Vale, B. Welz, D.A. Katskov, Comparison of direct sampling and emulsion analysis using a filter furnace for the determination of lead in crude oil by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc* 64 (2009) 530–536. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2009.03.002>.

- [97] A. Anselmi, P. Tittarelli, D.A. Katskov, Determination of trace elements in automotive fuels by filter furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc* 57 (2002) 403–411. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(01\)00392-5](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00392-5).
- [98] J.A. de A. Amora, S.L.C. Ferreira, Application of factorial design and Doehlert matrix in the optimisation of instrumental parameters for direct determination of silicon in naphtha using graphite furnace atomic absorption spectrometry, *J Anal At Spectrom* 19 (2004) 246–249. <https://doi.org/10.1039/b312168b>.
- [99] R.C. Machado, D.F. Andrade, D. V. Babos, J.P. Castro, V.C. Costa, M.A. Sperança, J.A. Garcia, R.R. Gamela, E.R. Pereira-Filho, Solid sampling: advantages and challenges for chemical element determination—a critical review, *J Anal At Spectrom* 35 (2020) 54–77. <https://doi.org/10.1039/C9JA00306A>.
- [100] L.N. Pires, F. de S. Dias, L.S.G. Teixeira, Assessing the internal standardization of the direct multi-element determination in beer samples through microwave-induced plasma optical emission spectrometry, *Anal Chim Acta* 1090 (2019) 31–38. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.09.033>.
- [101] S. Mitra, *Sample preparation techniques in analytical chemistry*, 2003.
- [102] J. Pawliszyn, *Comprehensive Sampling and Sample Preparation: Analytical Techniques for Scientists*, 2012.
- [103] J.L. Burguera, M. Burguera, Analytical applications of emulsions and microemulsions, *Talanta* 96 (2012) 11–20. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.01.030>.
- [104] L.M. Costa, S.L.C. Ferreira, A.R.A. Nogueira, J.A. Nóbrega, Use of factorial design for optimization of microwave-assisted digestion of lubricating oil, *J Braz Chem Soc* 16 (2005) 1269–1274. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532005000700027>.
- [105] F.C. Alan Amorim, D.C. Lima, J.A. A Amaro, M.R. Goreti Vale, S.L. C Ferreira, Methods for Vanadium Determination in Fuel Oil by GF AAS with Microemulsification and Acid Digestion Sampling, *J. Braz. Chem. Soc* 18 (2007) 1566–1570. <https://repositorio.ufba.br/ri/bitstream/ri/4974/1/a18v18n8.pdf> (accessed February 27, 2019).
- [106] B. Zhao, J. Zhang, T. Ma, H. Qiu, S. Ma, Determination of Heavy Metal Elements in Different Vegetable Edible Oils in China, *Asian Journal of Chemistry* 29 (2017) 937–939. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2017.18675>.
- [107] B. S. F. Alves, F. I. M. Carvalho, A. S. Cruz, H. A. Dantas Filho, K. G. F. Dantas, Determination of Ca, Mg, Na, and K in Biodiesel of Oilseed from Northern Brazil, *Revista Virtual de Química* 10 (2018) 542–550. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20180041>.

- [108] S.L. dos Anjos, J.C. Alves, S.A. Rocha Soares, R.G.O. Araujo, O.M.C. de Oliveira, A.F.S. Queiroz, S.L.C. Ferreira, Multivariate optimization of a procedure employing microwave-assisted digestion for the determination of nickel and vanadium in crude oil by ICP OES, *Talanta* 178 (2018) 842–846. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.10.010>.
- [109] A. Mohajer, A.N. Baghani, P. Sadighara, K. Ghanati, S. Nazmara, Determination and health risk assessment of heavy metals in imported rice bran oil in Iran, *Journal of Food Composition and Analysis* 86 (2020) 103384. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2019.103384>.
- [110] C. Telloli, S. Tagliavini, F. Passarini, S. Salvi, A. Rizzo, ICP-MS triple quadrupole as analytical technique to define trace and ultra-trace fingerprint of extra virgin olive oil, *Food Chem* 402 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.134247>.
- [111] C.B. Ojeda, F.S. Rojas, Sample Dissolution for Elemental Analysis—Microwave Digestion, in: *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, Elsevier, 2018: pp. 85–97. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.00477-7>.
- [112] J.A. Garitta, L.L. Fialho, G.S. de Oliveira, R.M. Maria, C. Pirola, A.G. Ferreira, J.A. Nóbrega, Microwave-Assisted Acid Digestion: Evaluation of Reaction Vessel Design and Performance, *J Braz Chem Soc* 32 (2021) 702–711. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20200222>.
- [113] M.A. Gab-Allah, A.B. Shehata, Determination of iron, nickel, and vanadium in crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry following microwave-assisted wet digestion, *Chemical Papers* 75 (2021) 4239–4248. <https://doi.org/10.1007/s11696-021-01633-8>.
- [114] S.L.C. Ferreira, L.O.B. Silva, F.A. de Santana, M.M.S. Junior, G.D. Matos, W.N.L. dos Santos, A review of reflux systems using cold finger for sample preparation in the determination of volatile elements, *Microchemical Journal* 106 (2013) 307–310. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2012.08.015>.
- [115] N.S. Mdluli, P.N. Nomngongo, N. Mketi, A Critical Review on Application of Extraction Methods Prior to Spectrometric Determination of Trace-Metals in Oily Matrices, *Crit Rev Anal Chem* 0 (2020) 1–18. <https://doi.org/10.1080/10408347.2020.1781591>.
- [116] P.A. Mello, J.S.F. Pereira, M.F. Mesko, J.S. Barin, E.M.M. Flores, Sample preparation methods for subsequent determination of metals and non-metals in crude oil-A review, *Anal Chim Acta* 746 (2012) 15–36. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.08.009>.
- [117] K. Kocot, K. Pytlakowska, B. Zawisza, R. Sitko, How to detect metal species preconcentrated by microextraction techniques?, *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* 82 (2016) 412–424. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.07.003>.

- [118] F.A.S. Cunha, D.T.S. Ferreira, W.C.R. Andrade, J.P.A. Fernandes, W.S. Lyra, A.G.G. Pessoa, M.C.U. de Araujo, Macroemulsion-based dispersive magnetic solid phase extraction for preconcentration and determination of copper(II) in gasoline, *Microchimica Acta* 185 (2018) 99. <https://doi.org/10.1007/s00604-017-2634-0>.
- [119] P.N. Nomngongo, J.C. Ngila, T.A.M. Msagati, B. Moodley, Chemometric optimization of hollow fiber-liquid phase microextraction for preconcentration of trace elements in diesel and gasoline prior to their ICP-OES determination, *Microchemical Journal* 114 (2014) 141–147. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2013.12.013>.
- [120] L.S.G. Teixeira, R.B.S. Rocha, E. V. Sobrinho, P.R.B. Guimarães, L.A.M. Pontes, J.S.R. Teixeira, Simultaneous determination of copper and iron in automotive gasoline by X-ray fluorescence after pre-concentration on cellulose paper, *Talanta* 72 (2007) 1073–1076. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.12.042>.
- [121] S.N. do Carmo, F.Q. Damásio, V.N. Alves, T.L. Marques, N.M.M. Coelho, Direct determination of copper in gasoline by flame atomic absorption spectrometry after sorption and preconcentration on Moringa oleifera husks, *Microchemical Journal* 110 (2013) 320–325. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2013.04.010>.
- [122] M. Ahmadi, H. Elmongy, T. Madrakian, M. Abdel-Rehim, Nanomaterials as sorbents for sample preparation in bioanalysis: A review, *Anal Chim Acta* 958 (2017) 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.11.062>.
- [123] P.A. Mello, J.S.F. Pereira, M.F. Mesko, J.S. Barin, E.M.M. Flores, Sample preparation methods for subsequent determination of metals and non-metals in crude oil-A review, *Anal Chim Acta* 746 (2012) 15–36. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.08.009>.
- [124] P.N. Nomngongo, J.C. Ngila, Multivariate optimization of dual-bed solid phase extraction for preconcentration of Ag, Al, As and Cr in gasoline prior to inductively coupled plasma optical emission spectrometric determination, *Fuel* 139 (2015) 285–291. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.08.046>.
- [125] J. Płotka-Wasyłka, N. Szczepańska, M. de la Guardia, J. Namieśnik, Miniaturized solid-phase extraction techniques, *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* 73 (2015) 19–38. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.04.026>.
- [126] P.N. Nomngongo, J.C. Ngila, Determination of trace Cd, Cu, Fe, Pb and Zn in diesel and gasoline by inductively coupled plasma mass spectrometry after sample clean up with hollow fiber solid phase microextraction system, *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc* 98 (2014) 54–59. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2014.06.001>.
- [127] P.N. Nomngongo, J.C. Ngila, Functionalized nanometer-sized alumina supported micro-solid phase extraction coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry for preconcentration and determination of trace metal ions

- in gasoline samples, *RSC Adv* 4 (2014) 46257–46264.  
<https://doi.org/10.1039/c4ra07074g>.
- [128] Z. Kowalewska, A. Ruszczyńska, E. Bulska, Cu determination in crude oil distillation products by atomic absorption and inductively coupled plasma mass spectrometry after analyte transfer to aqueous solution, *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc* 60 (2005) 351–359. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2005.02.002>.
- [129] R.M. de Souza, A.L. Saraceno, C.L.P. Da Silveira, R.Q. Aucélio, Determination of trace elements in crude oil by ICP-OES using ultrasound-assisted acid extraction, *J Anal At Spectrom* 21 (2006) 1345–1349.  
<https://doi.org/10.1039/b605643c>.
- [130] R.M. de Souza, A.L. Saraceno, C. Duyck, C.L.P. da Silveira, R.Q. Aucélio, Determination of Fe, Ni and V in asphaltene by ICP OES after extraction into aqueous solutions using sonication or vortex agitation, *Microchemical Journal* 87 (2007) 99–103. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2007.06.001>.
- [131] V.J. Ferreira, F.B.S. Virgens, L.N. Pires, F. de S. Dias, V.A. Lemos, L.S.G. Teixeira, Liquid-phase extraction combined with X-ray fluorescence spectrometry for the elemental determination, *Appl Spectrosc Rev* 58 (2023) 610–628. <https://doi.org/10.1080/05704928.2022.2113537>.
- [132] M. Mohebbi, R. Heydari, M. Ramezani, Determination of Cu, Cd, Ni, Pb and Zn in Edible Oils Using Reversed-Phase Ultrasonic Assisted Liquid–Liquid Microextraction and Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Journal of Analytical Chemistry* 73 (2018) 30–35.  
<https://doi.org/10.1134/S1061934818010069>.
- [133] V.J. Ferreira, V.A. Lemos, L.S.G. Teixeira, Dynamic reversed-phase liquid-liquid microextraction for the determination of Cd, Cr, Mn, and Ni in vegetable oils by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry, *Journal of Food Composition and Analysis* 117 (2023).  
<https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.105098>.
- [134] K. Roberta Nogueira da Silva, H. Santos Pereira, V. Aragão do Nascimento, J.L. Raposo, A greener sample preparation procedure using reverse-phase dispersive liquid–liquid microextraction for multielement determination of inorganic species in petroleum-derived samples, *Fuel* 359 (2024).  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130336>.
- [135] C. Sáez, D. Stoitsov, M.Á. Aguirre, V. Kmetov, C. Coscollà, A. Canals, Wear metals determination in lubricating oils by reversed-phase dispersive liquid-liquid microextraction and microwave induced plasma optical emission spectrometry, *J Anal At Spectrom* (2024). <https://doi.org/10.1039/d3ja00319a>.
- [136] L.B. Guimarães, L.S.G. Teixeira, F.A.C. Amorim, F. de S. Dias, Solid phase extraction combined with energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry for multielement determination, *Appl Spectrosc Rev* 58 (2023) 545–561.  
<https://doi.org/10.1080/05704928.2022.2066687>.

- [137] Z. Mester, R. Sturgeon, *Sample Preparation for trace element analysis*, Elsevier, 2003. <http://www.elsevier.com>.
- [138] W.D. Bancroft, *The Theory of Emulsification*, V, *J Phys Chem* 17 (1912) 501–519. <https://doi.org/10.1021/j150141a002>.
- [139] T.F. Tadros, D.James. Shaw, *Rheology of Dispersions*, 1st ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2010. <https://doi.org/10.1002/9783527631568>.
- [140] G.S. Valasques, A.M.P. dos Santos, L.S.G. Teixeira, U.M.F. da Mata Cerqueira, V.S. de Souza, M.A. Bezerra, *Applications of emulsified systems in elemental analysis by spectroanalytical techniques*, *Appl Spectrosc Rev* 52 (2017) 729–753. <https://doi.org/10.1080/05704928.2017.1294599>.
- [141] I. Capek, *Degradation of kinetically-stable o/w emulsions*, *Adv Colloid Interface Sci* 107 (2004) 125–155. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(03\)00115-5](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(03)00115-5).
- [142] J.L. Burguera, M. Burguera, *Analytical applications of emulsions and microemulsions*, *Talanta* 96 (2012) 11–20. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.01.030>.
- [143] W.D. Bancroft, *The Theory of Emulsification*, V, *J Phys Chem* 17 (1912) 501–519. <https://doi.org/10.1021/j150141a002>.
- [144] I. Capek, *Degradation of kinetically-stable o/w emulsions*, *Adv Colloid Interface Sci* 107 (2004) 125–155. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(03\)00115-5](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(03)00115-5).
- [145] N. Maniasso, *Micelar media in analytical chemistry*, *Quim Nova* 24 (2001) 87–93. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422001000100015>.
- [146] C.C. West, J.H. Harwell, *Surfactants and subsurface remediation*, *Environ Sci Technol* 26 (1992) 2324–2330. <https://doi.org/10.1021/es00036a002>.
- [147] J. jafelicci Miguel, V. carlos Laudemir, *O mundo dos colóides*, *Química Nova Na Escola* 9 (1999) 9–13.
- [148] N. Maniasso, *Ambientes micelares em química analítica*, *Quim. Nova* 24 (2001) 87–93.
- [149] M.A. Gab-Allah, E.S. Goda, A.B. Shehata, H. Gamal, *Critical Review on the Analytical Methods for the Determination of Sulfur and Trace Elements in Crude Oil*, *Crit Rev Anal Chem* 50 (2020) 161–178. <https://doi.org/10.1080/10408347.2019.1599278>.
- [150] N.S. Mdluli, P.N. Nomngongo, N. Mketi, *A Critical Review on Application of Extraction Methods Prior to Spectrometric Determination of Trace-Metals in Oily Matrices*, *Crit Rev Anal Chem* 0 (2020) 1–18. <https://doi.org/10.1080/10408347.2020.1781591>.
- [151] R.J. Cassella, D.M. Brum, C.E.R. de Paula, C.F. Lima, *Extraction induced by emulsion breaking: a novel strategy for the trace metals determination in diesel*



- oil samples by electrothermal atomic absorption spectrometry, *J Anal At Spectrom* 25 (2010) 1704. <https://doi.org/10.1039/c0ja00035c>.
- [152] R.J. Cassella, D.M. Brum, N.F. Robaina, A.A. Rocha, C.F. Lima, Extraction induced by emulsion breaking for metals determination in diesel oil by ICP-MS, *J. Anal. At. Spectrom.* 27 (2012) 364–370. <https://doi.org/10.1039/C2JA10279J>.
- [153] P. de O. Vicentino, D.M. Brum, R.J. Cassella, Development of a method for total Hg determination in oil samples by cold vapor atomic absorption spectrometry after its extraction induced by emulsion breaking, *Talanta* 132 (2015) 733–738. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.10.019>.
- [154] P.O. Vicentino, R.J. Cassella, Novel extraction induced by microemulsion breaking: a model study for Hg extraction from Brazilian gasoline, *Talanta* 162 (2017) 249–255. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.10.032>.
- [155] V.S. de Souza, L. Sena Gomes Teixeira, J. Sthefane, S.O. Lima, U.M. Ferreira da Mata Cerqueira, O.M. Cordeiro de Oliveira, A.F. de S. Queiroz, M. Almeida Bezerra, Analytical strategies for spectrometric determination of vanadium in samples of interest in the petroleum industry, *Appl Spectrosc Rev* 55 (2020) 128–157. <https://doi.org/10.1080/05704928.2018.1542600>.
- [156] L.F.S. Caldas, D.M. Brum, C.E.R. De Paula, R.J. Cassella, Application of the extraction induced by emulsion breaking for the determination of Cu, Fe and Mn in used lubricating oils by flame atomic absorption spectrometry, *Talanta* 110 (2013) 21–27. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.03.017>.
- [157] A.M. Trevelin, R.E.S. Marotto, E.V.R. de Castro, G.P. Brandão, R.J. Cassella, M.T.W.D. Carneiro, Extraction induced by emulsion breaking for determination of Ba, Ca, Mg and Na in crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Microchemical Journal* 124 (2016) 338–343. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.09.014>.
- [158] Yousef Al-Dalahmeh, H.M. Al-Swaidan, A.H. Al-Ghamdi, Combination of ultrasonication and induced emulsion breaking for efficient extraction of wear metals from lubricating oils with inductively coupled plasma-mass spectrometry determination, *Journal of Analytical Chemistry* 74 (2019) 71–80. <https://doi.org/10.1134/S1061934819010039>.
- [159] L.A. Meira, J.S. Almeida, F. de S. Dias, L.S.G. Teixeira, Combination of extraction induced by microemulsion-breaking and pre-concentration using magnetic nanoparticles for multi-element determination of Cd, Cr, Cu and Pb in gasoline samples using energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry, *Microchemical Journal* 147 (2019) 660–665. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.03.068>.
- [160] F. Rovasi Adolfo, P. Cícero do Nascimento, D. Bohrer, C. Viana, L. Machado de Carvalho, M.C. Coutinho Cravo, L. Nascimento, Extraction induced by emulsion breaking for simultaneous determination of Co, Fe and Ni in petroleum asphalt cement by high-resolution continuum source atomic

- absorption spectrometry, *Fuel* 277 (2020) 118098.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118098>.
- [161] A.F. Carneiro, C.N. Carneiro, L. de N Pires, L.S.G. Teixeira, S.M. Azcarate, F. de S Dias, D-optimal mixture design for the optimization of extraction induced by emulsion breaking for multielemental determination in edible vegetable oils by microwave-induced plasma optical emission spectrometry, *Talanta* 219 (2020) 121218. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121218>.
- [162] S.L.C. Ferreira, V.A. Lemos, V.S. de Carvalho, E.G.P. da Silva, A.F.S. Queiroz, C.S.A. Felix, D.L.F. da Silva, G.B. Dourado, R. V. Oliveira, Multivariate optimization techniques in analytical chemistry - an overview, *Microchemical Journal* 140 (2018) 176–182. <https://doi.org/10.1016/J.MICROC.2018.04.002>.
- [163] M.A. Bezerra, S.L.C. Ferreira, C.G. Novaes, A.M.P. dos Santos, G.S. Valasques, U.M.F. da Mata Cerqueira, J.P. dos Santos Alves, Simultaneous optimization of multiple responses and its application in Analytical Chemistry – A review, *Talanta* 194 (2019) 941–959.  
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.10.088>.
- [164] R.J. Cassella, D.M. Brum, N.F. Robaina, C.F. Lima, Extraction induced by emulsion breaking: A model study on metal extraction from mineral oil, *Fuel* 215 (2018) 592–600. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.11.102>.
- [165] D. Bakircioglu, Y.B. Kurtulus, S. Yurtsever, Comparison of extraction induced by emulsion breaking, ultrasonic extraction and wet digestion procedures for determination of metals in edible oil samples in Turkey using ICP-OES, *Food Chem* 138 (2013) 770–775. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.10.089>.
- [166] U.M.F. da Mata Cerqueira, G.S. Valasques, C.T. de Souza, S.A. Araújo, M.A. Bezerra, C.G. Novaes, Extraction Induced by Emulsion Breaking for Ca, Fe, Mg, and Zn Determination in Edible Oils Using High-Resolution Continuous Source Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Food Anal Methods* 15 (2022) 1098–1106. <https://doi.org/10.1007/s12161-021-02216-9>.
- [167] M.A. Bezerra, R.E. Santelli, E.P. Oliveira, L.S. Villar, L.A. Escalera, Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry, *Talanta* 76 (2008) 965–977. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.05.019>.
- [168] R.H. Myers, D.C. Montgomery, C.M. Anderson-Cook, *Response Surface Methodology*, 4th ed., 2016.
- [169] S.L.C. Ferreira, W.N.L. dos Santos, C.M. Quintella, B.B. Neto, J.M. Bosque-Sendra, Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry—review, *Talanta* 63 (2004) 1061–1067. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.01.015>.
- [170] U.M.F.M. Cerqueira, M.A. Bezerra, S.L.C. Ferreira, R. de Jesus Araújo, B.N. da Silva, C.G. Novaes, Doehlert design in the optimization of procedures aiming food analysis – A review, *Food Chem* 364 (2021).  
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130429>.

- [171] F. Pena-Pereira, W. Wojnowski, M. Tobiszewski, AGREE—Analytical GREENness Metric Approach and Software, *Analytical Chemistry* 92 (2020) 10076–10082. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.0c01887>.
- [172] W. Wojnowski, M. Tobiszewski, F. Pena-Pereira, E. Psillakis, AGREEprep – Analytical greenness metric for sample preparation, *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* 149 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.trac.2022.116553>.
- [173] L.B. Oliveira, J.C. de Melo, E.S. da Boa Morte, R.M. de Jesus, L.S.G. Teixeira, M.G.A. Korn, Multi-element determination in chocolate bars by microwave-induced plasma optical emission spectrometry, *Food Chem* 351 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129285>.
- [174] A.F. Oliveira, M.H. Gonzalez, A.R.A. Nogueira, Use of multiple lines for improving accuracy, minimizing systematic errors from spectral interferences, and reducing matrix effects in MIP OES measurements, *Microchemical Journal* 143 (2018) 326–330. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.08.032>.
- [175] R. Serrano, G. Grindlay, P. Niedzielski, L. Gras, J. Mora, Evaluation of MIP-OES as a detector in DLLME procedures: application to Cd determination in water samples, *J Anal At Spectrom* 35 (2020) 1351–1359. <https://doi.org/10.1039/D0JA00113A>.
- [176] A.C. Olivieri, N.M. Faber, J. Ferré, R. Boqué, J.H. Kalivas, H. Mark, Uncertainty estimation and figures of merit for multivariate calibration: (IUPAC technical report), *Pure and Applied Chemistry* 78 (2006) 633–661. <https://doi.org/10.1351/pac200678030633>.
- [177] A.C. Olivieri, Analytical figures of merit: From univariate to multiway calibration, *Chem Rev* 114 (2014) 5358–5378. <https://doi.org/10.1021/cr400455s>.
- [178] F. Allegrini, A.C. Olivieri, IUPAC-consistent approach to the limit of detection in partial least-squares calibration, *Anal Chem* 86 (2014) 7858–7866. <https://doi.org/10.1021/ac501786u>.
- [179] M. Thompson, S.L.R. Ellison, R. Wood, Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis, 2002.
- [180] M. Ribani, C.B. Grespan Bottoli, C.H. Collins, I.C.S. Fontes Jardim, L.F. Costa Melo, Validation for chromatographia and electrophoretic methods, *Quim Nova* 27 (2004) 771–780. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000500017>.
- [181] Brasil, Resolução da Diretoria Colegiada - RDC nº 166, de 24 de junho de 2017, *Diário Oficial da União*, 2017.
- [182] G.L. Donati, R.S. Amais, Fundamentals and new approaches to calibration in atomic spectrometry, *J Anal At Spectrom* 34 (2019) 2353–2369. <https://doi.org/10.1039/c9ja00273a>.
- [183] P. Niedzielski, L. Kozak, M. Wachelka, K. Jakubowski, J. Wybieralska, The microwave induced plasma with optical emission spectrometry (MIP–OES) in

23 elements determination in geological samples, *Talanta* 132 (2015) 591–599. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.10.009>.

- [184] L.A.R. Leite, W. dos R. Pedreira Filho, R.K. de Azevedo, V.D. Abdallah, Bioaccumulation and health risk assessment of trace metal contamination in the musculature of the trahira fish (*Hoplias malabaricus*) from two neotropical rivers in southeastern Brazil, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 78 (2023) 127185. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2023.127185>.
- [185] C.B. de Abreu, M. de O. Ribeiro, C.S. Pinho, C.N. Carneiro, A.D. de Azevedo Neto, M.O. de Souza, F. de S. Dias, Exploratory analysis in the evaluation of stress due to aluminum presence in *Physalis angulata* L. and multielement determination by microwave-induced plasma optical emission spectrometry (MIP OES), *Environmental Science and Pollution Research* 28 (2021) 5598–5608. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10871-4>.
- [186] R. Bro, A.K. Smilde, Principal component analysis, *Anal. Methods* 6 (2014) 2812–2831. <https://doi.org/10.1039/C3AY41907J>.
- [187] R.F. Lara, S.M. Azcarate, M.Á. Cantarelli, I.M. Orozco, M.E. Caroprese, M. Savio, J.M. Camiña, Lubricant quality control: A chemometric approach to assess wear engine in heavy machines, *Tribol Int* 86 (2015) 36–41. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.01.009>.
- [188] E.O. De Cerqueira, J.C. De Andrade, R.J. Poppi, C. Mello, *Neural networks and its applications in multivariate calibration*, 2001.
- [189] L.S. Moreira, B.C. Chagas, C.S.V. Pacheco, H.M. Santos, L.H.S. de Menezes, M.M. Nascimento, M.A.S. Batista, R.M. de Jesus, F.A.C. Amorim, L.N. Santos, E.G.P. da Silva, Development of procedure for sample preparation of cashew nuts using mixture design and evaluation of nutrient profiles by Kohonen neural network, *Food Chem* 273 (2019) 136–143. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.01.050>.