AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**DETERMINAÇÃO DE METAIS EM ÓLEOS LUBRIFICANTES UTILIZANDO A TÉCNICA DE
ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUZIDO POR LASER**

Luana Flávia Nogueira Alves

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientador:

Prof. Dr. Jorge Eduardo de Souza Sarkis

São Paulo

2016

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**DETERMINAÇÃO DE METAIS EM ÓLEOS LUBRIFICANTES UTILIZANDO A TÉCNICA DE
ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUZIDO POR LASER**

Luana Flávia Nogueira Alves

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientador:

Prof. Dr. Jorge Eduardo de Souza Sarkis

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2016

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Jorge Eduardo de Sousa Sarkis, por ter me aceitado como sua orientanda e por ter se tornado mais do que um orientador, um amigo, amigo este que me orienta além do âmbito acadêmico.

Gostaria de agradecer a pessoa quem mais me incentivou e me auxiliou passo a passo nos caminhos rumo a este mestrado, meu querido amigo: Marcelo Muniz.

Agradecer ao meu (ex) chefe, Luiz Bizaio, por me proporcionar a possibilidade de abertura de tempo para o trabalho intercalando com os estudos.

As colegas do laboratório Cristina Zampieri, Luciana Vieira de Santana e Mariana Ayumi pela amizade.

A querida Isabela Leal Bordon pelas palavras amigas, pela ajuda e colaboração neste trabalho.

A professora Ivone Mulako Sato, Olívio Pereira de Oliveira Junior, Afonso Rodrigues de Aquino pelas recomendações e amizade.

Aos colegas João Cristiano Ulrich e Marcos Antonio Hortellani pela ajuda e paciência.

Ao meu irmão Demian Felipe Nogueira Alves pelo carinho.

E agradecer principalmente a minha querida mãe e melhor amiga: Márcia Nogueira, pela paciência, por estar sempre ao meu lado me apoiando e por acreditar em mim.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho de mestrado a uma das pessoas mais inteligentes e humildes que já conheci: meu querido e falecido pai, José Carlos Ferreira Alves.

“ Se não fossem os sonhos morreríamos com tanta realidade”

- autor desconhecido – Ushuaia – Patagônia

DETERMINAÇÃO DE METAIS EM ÓLEOS LUBRIFICANTES UTILIZANDO A TÉCNICA DE ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUZIDO POR LASER

Luana Flávia Nogueira Alves

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido uma metodologia para a determinação de metais (Cr, Cu, Fe, Mg, Mo, Pb), em óleos lubrificantes e estes quantificados pela técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS). As amostras de óleo usadas foram coletadas em oficina de troca de óleo, variando-se a quilometragem, ano, marca do carro e a marca do óleo, com o preenchimento de formulários contendo as informações necessárias à pesquisa. A preparação de amostras foi realizada com o depósito das mesmas em substrato de papel e sequente otimização dos parâmetros instrumentais. Para a calibração, foi utilizado o padrão de óleo S-21 multielementar da Conostan (SCP Science, Champlain, NY). Para a avaliação da exatidão do método desenvolvido foi utilizado o padrão de óleos lubrificantes (SRM 1084a) obtidos junto ao Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST, Gaithersburg, MD). O método proposto apresentou as seguintes vantagens quando comparado com métodos de análise tradicionais (espectrometria de absorção atômica ou espectrometria de emissão óptica acoplado ao plasma indutivo com diluição da amostra): mais rápida, sem desgaste do equipamento (em função da não introdução de solvente), geração de resíduo praticamente nula e menor consumo de reagentes. O método desenvolvido foi aplicado em amostras reais e o tratamento de dados realizado por análise estatística (equação de Tukey, teste não paramétrico de Kruskal-wallis).

Palavras-chave: LIBS, análise de metais, estatística multivariada, óleo lubrificante, validação de metodologia.

DETERMINATION OF METALS IN LUBRICATING OILS BY LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY

Luana Flávia Nogueira Alves

ABSTRACT

In this work was developed a methodology for the determination of metals (Cr, Cu, Fe, Mg, Mo, Pb) in lubricating oils and these were quantified by *Laser Induced Breakdown Spectroscopy* (LIBS). Used oil samples used were collected in shop oil change, varying the mileage year, car make and oil brand with forms containing the information necessary for research filling out. For the calibration, the standard of 500ppm oil of S-21 multielement Conostan (SCP Science, Champlain, NY) was used, which was diluted with blank oil to achieve concentrations from 12.5 to 500 ppm necessary for the construction of analytical curve. For evaluating the accuracy of the method developed, we analyzed the standard of lubricating oils (SRM 1084th) obtained from the National Institute of Standards and Technology (NIST, Gaithersburg, MD). The proposed method has the following advantages compared to traditional methods of analysis (AAS or ICPOES with sample dilution): faster, without wear of the equipment (due to the introduction of non-solvent), generating virtually no residue and lower consumption reagents. The developed method was applied to real samples and the total processing performed by statistical analysis.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
3.1 Funções dos lubrificantes	6
3.2 Classificação	6
3.3 Aditivos.....	7
3.4 Características	11
3.5 Análises.....	12
3.5.1 Físico-químicas	12
3.5.2 Químicas	13
3.5.2.1 Relações dos metais com aditivos	13
3.5.2.2 Elementos determinados em óleo queimado e suas relações com o desgaste do motor:	14
3.6 Técnicas	15
3.6.1 Espectrometria de absorção atômica (AAS).....	15
3.6.2 Espectrometria de Emissão Óptica (ICP-OES)	16
3.6.3 Espectrometria de massa acoplada ao plasma indutivo (ICP-MS)	16
3.7 Métodos de preparo	17
3.7.1 Diluição em solvente orgânico	18
3.7.2 Digestão ácida	18
4 ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUZIDO POR LASER (LIBS)	19
4.1 Um pouco de história	19
4.2 A Técnica	20
4.3.2 Parâmetros de Performance.....	35
5 VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA	25
5.1 Linearidade	25
5.2 Tendência/ Recuperação	26
5.3 Limite de Detecção e de Quantificação.....	26
5.3 Otimização dos parâmetros instrumentais	34
5.4 Precisão / Repetitividade.....	26
5.5 Erro Relativo	27
6 INCERTEZA DA MEDIÇÃO	28
6.1 Identificação das fontes de incerteza	28
7 FERRAMENTAS ESTATÍSTICAS UTILIZADAS NA AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS: QUIMIOMETRIA	31
7.1 Equação de Sturges	31
7.2 Teste não paramétrico de Kruskal Wallis.....	32
7.3 Teste <i>a posteriori</i> de comparações múltiplas de médias	32
8 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	34
8.1 Instrumentação	34
8.2 Amostragem	35
8.3 Preparação das amostras: Estudo do processo de deposição	36
8.3.1 Avaliação da adsorção.....	36
8.3.2 Avaliação do tipo de deposição	37

9 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
9.1 Comprimento de onda adequado	38
9.2 Otimização dos parâmetros instrumentais	40
9.2.1 Estudo do sinal em função do tipo de ablação	40
9.2.2 Otimização da Energia do Laser	41
9.2.3 Otimização do Tempo de Atraso (Gate delay)	43
9.2.4 Otimização do diâmetro da área de interação do laser (Spot Size)	44
9.2.5 Resumo dos parâmetros otimizados	45
9.3 Validação do método	46
9.3.1 Linearidade	46
9.3.2 Tendência/ Recuperação	48
9.3.3 Limite de Detecção e de Quantificação	48
9.3.4 Precisão / Repetitividade	49
9.3.5 Erro Relativo	50
9.3.6 Comparação de análise se amostras LIBS x ICP-OES	50
10 INCERTEZA DO MÉTODO	51
10.1 Calculos das incertezas	52
10.1.1.1 Curva analitica	52
10.1.1.2 Balança	53
10.1.1.3 Recuperação do material de referencia certificado (.....	53
10.1.1 Incerteza associada	52
10.1.2 Incerteza expandida	55
10.1.3 Cálculo das incertezas expandidas e relativas	55
11 ANÁLISE DE METAIS EM ÓLEOS LUBRIFICANTES USADOS	61
11.1 Sturges equation	61
11.2 Teste não paramétrico de Kruskal-wallis	61
12 CONCLUSÃO	66
13 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	67
14 ANEXOS	72
15 APÊNDICE	75

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Esquema do processo de obtenção de óleos básicos a partir do petróleo.....	5
FIGURA 2 - Número de trabalhos sobre Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Lasers entre 1994 e 2014	20
FIGURA 3 - Sistema de LIBS (32).....	21
FIGURA 4- Funcionamento do LIBS (36).....	22
FIGURA 5 - Diagrama de causa-efeito das fontes de incerteza associada à medição.	28
FIGURA 6- LIBS modelo J200 Tandem (36).....	34
FIGURA 7 - Sensor de ajuste de altura laser.	35
FIGURA 8 - Deposição das no papel utilizando suporte para tubos de ensaio de isopor.	36
FIGURA 9 - Intensidade de sinal(cps) em função de diferentes tipos de deposições.	37
FIGURA 10 - Picos de Cu – 324,8nm e 327,4nm.	38
FIGURA 11 - Pico de Cr – 425,4nm.	38
FIGURA 12- Pico de Cr – 357,8nm.	39
FIGURA 13 - Pico de Mg 279,5nm.	39
FIGURA 14 - Pico de Mo 553,5nm.	39
FIGURA 15 - Pico de Mo 285,3nm.	39
FIGURA 16 - Interação varredura.....	40
FIGURA 17 - Interação ponto-a-ponto	40
FIGURA 18 - Estudo da variação da intensidade do sinal (cps) em função do número de pulsos. ..	41
FIGURA 19 - Estudo da variação da intensidade de sinal (cps) em função da energia do laser(mJ) para os elememtos Cu,Cr e Fe.....	42
FIGURA 20 - Estudo da variação da intensidade de sinal (cps) em função da Energia do Laser(mJ) para os elementos Pb,Mo e Mg.	42
FIGURA 21 - Estudo da variação do tempo de atraso (μ s), para os elementos Cu, Cr, Pb e Fe.....	43
FIGURA 22 - Estudo da variação do tempo de atraso (μ s), para os elementos Mo e Mg.....	44
FIGURA 23 - Estudo da variação da intensidade de sinal(cps) em função do diâmetro da cratera (μ m).....	45
FIGURA 24 - Curva analítica para Fe.....	47
FIGURA 25 - Curva analítica para Pb.	47
FIGURA 26 - Curva analítica para Mg.....	47
FIGURA 27 - Curva analítica para Mo.	47
FIGURA 28 - Curva analítica para Cr.....	47
FIGURA 29 - Curva analítica para Cu.....	47
FIGURA 30 - Incertezas relativas para Mo com todos os pontos da curva.	56
FIGURA 31 - Incertezas relativas para Pb com todos os pontos da curva.....	57

FIGURA 32 - Incertezas relativas para Mo com a nova curva.	58
FIGURA 33 - Incertezas relativas para Pb com a nova curva.....	59
FIGURA 34 - Comparação múltipla entre as classes para Cu.	62
FIGURA 35 - Comparação múltipla entre as classes para Cr.	62
FIGURA 36 - Comparação múltipla entre as classes para Pb.....	63
FIGURA 37 - Comparação múltipla entre as classes para Fe.	63
FIGURA 38 - Comparação múltipla entre as classes para Mo.....	64
FIGURA 39 - Comparação múltipla entre as classes para Mg.....	64

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Relação dos metais com aditivos	14
TABELA 2 - Metais de desgaste encontrados em análises de óleos lubrificantes usados e áreas de possíveis falhas de componentes de motor.	15
TABELA 3 - Resumo dos parâmetros otimizados.	45
TABELA 4 - Recuperação do padrão NIST SRM 1084a.	48
TABELA 5 - Limite de detecção e de quantificação.	48
TABELA 6 - Estudo do CV ou DPR.	49
TABELA 7 - Erro relativo da análise.....	50
TABELA 8 - Comparação LIBS x ICPOES.	51
Tabela 9 - Concentração dos metais em ppm (mediana) em função do ano de fabricação.	51
Tabela 10 - Cálculo do Rm para Mo e Pb.	54
TABELA 11 - Incerteza da recuperação.	55
TABELA 12 - Incerteza expandida com todos os pontos da curva.....	55
TABELA 13 - Incertezas relativas para Mo com todos os pontos da curva.	56
TABELA 14 - Incertezas relativas para Pb com todos os pontos da curva.	57
TABELA 15 - Incerteza expandida após ajuste da curva.....	57
TABELA 16 - Incertezas relativas para Mo com a nova curva.....	58
TABELA 17 - Incertezas relativas para Pb com a nova curva.	58
TABELA 18 - Incerteza expandida calculada com todos os pontos da curva – 7 pontos de 12,5 a 500 ppm.....	59
TABELA 19 - Incerteza expandida calculada reduzindo a curva para 100ppm.	60
TABELA 20 - Incerteza expandida calculada para a concentração de Fe = 120 e 241ppm - com a curva até 300 ppm.	60
TABELA 21 - Divisão das classes de acordo com a equação de Sturges.	61

LISTA DE ABREVIATURAS

ANP - Agência Nacional do Petróleo

PMQL - Programa de Monitoramento da Qualidade dos Lubrificantes

AAS - Espectrometria de Absorção Atômica (atomic absorption spectrometry)

ICPOES - Espectrometria de Emissão Óptica Acoplado ao Plasma Indutivo (Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy)

ICP-MS - Espectrometria de Massa Acoplada ao Plasma Indutivo (Inductively coupled plasma mass spectrometry)

FRX - Espectrometria de fluorescência de raios X

GFAAS - Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (Graphite furnace atomic absorption spectrometry)

LIBS – Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (Laser Induced Breakdown Spectroscopy)

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ICCD - Dispositivo de carga acoplada intensificada (intensified charge-coupled device)

CCD – Dispositivo de carga acoplada (charge-coupled device)

MRC - Material de Referência Certificado (instituto Nacional de Padrões e Tecnologia)

LD – Limite de detecção

LQ – Limite de quantificação

CV - Coeficiente de Variação

DPR - Desvio Padrão Relativo

ER - Erro Relativo

1 INTRODUÇÃO

Chamamos de lubrificante qualquer material interposto entre duas superfícies, a fim de reduzir o atrito e desgaste. Além disso, a lubrificação é também utilizada para reduzir a oxidação, evitar a formação de ferrugem, proporcionar isolamento em transformadores, transmitir potência mecânica em máquinas hidráulicas e vedação contra a poeira entre outros. (1)

Com o intuito de atribuir certas propriedades especiais aos óleos ou melhorar algumas já existentes, aditivos são adicionados aos óleos básicos (que agora são chamados de lubrificantes). Existem diversos tipos de aditivos que exercem funcionalidades específicas (1): a. Detergente-dispersante; b. Antioxidante; c. Anticorrosivo; d. Antiferrugem; e. Extrema pressão; f. Antidesgaste; g. Abaixador do ponto de fluidez; h. Aumentador do índice de viscosidade.

Estas características são verificadas por meio dos seguintes ensaios: A) Densidade; B) Viscosidade; C) Índice de viscosidade; D) Ponto de fulgor (ou de lampejo) e ponto de inflamação (ou de combustão); E) Pontos de fluidez e névoa; F) Água por destilação; G) Água e sedimentos; H) Demulsibilidade; I) Extrema pressão; J) Diluição; K) Cor; L) Cinzas oxidadas; M) Cinzas sulfatadas; N) Corrosão em lâmina de cobre; O) Consistência de graxas lubrificantes; P) Ponto de gota.

No mercado brasileiro existem vários tipos de óleos lubrificantes definidos pela Agência Nacional do Petróleo (ANP) por meio da Portaria Nº 125 (2).

A portaria Nº 129 (3) da ANP descreve algumas características de qualidade para os óleos básicos, dentre elas: aparência, cor, viscosidade, índice de viscosidade, ponto de fulgor, ponto de fluidez, índice de acidez total, cinzas, resíduos de carbono Rambottom, corrosividade, estabilidade a oxidação, emulsão e perda por evaporação.

O análise de óleo é uma parte integrante das operações de rotina de setores, como: indústrias, marinha, aviação, refinarias de petróleo, de geração de energia elétrica, em operações de mineração, transportes públicos, automóveis, etc.

Basicamente, todos os tipos de motores, ao longo do tempo, apresentam desgaste que pode ser identificado com a presença de metais nos óleos lubrificantes. A identificação preventiva deste desgaste permite prolongar a vida útil dos motores.

O uso da análise de óleo como estratégica na avaliação de desgaste de motores começou a ser aplicada na década 50. Com a crise do petróleo, este tipo de análise

intensificou de forma rotineira e passou a cumprir uma nova função na manutenção das máquinas, permitindo o monitoramento das condições do óleo lubrificante e identificando a necessidade de troca ou apenas reposição parcial, assim como, diagnosticar problemas nos equipamentos (1).

No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP) (4) é a responsável pelo controle de qualidade dos óleos lubrificantes produzidos e utilizados no país e através do programa de monitoramento da qualidade dos lubrificantes (PMQL) utiliza o método da norma ABNT NBR 14066 (5) para a determinação de metais em óleos lubrificantes novos e quantificados por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS). No método o óleo é diluído com querosene de aviação (que é tóxico, irritante e de difícil aquisição) e na calibração utilizam-se padrões lipossolúveis, que são caros e instáveis.

Diversas técnicas instrumentais têm sido utilizadas para determinação de metais em óleos lubrificantes, tais como, espectrometria de absorção atômica (AAS), (6), (7), espectrometria de emissão óptica acoplado ao plasma indutivo (ICPOES), (8), espectrometria de massa acoplada ao plasma indutivo (ICP-MS), (9) e de fluorescência de raios X (espectrometria de FRX), (10).

Cada técnica apresenta determinadas desvantagens: por exemplo, o AAS tem baixa frequência analítica e só permite a medição de um elemento de cada vez, tanto o AAS, como ICPOES e MS exigem amostras líquidas (ou a utilização de acessórios) e o XRFS tem dificuldades para determinar com precisão os elementos mais leves. A maioria das técnicas requerem preparação da amostra e serviços adicionais, tais como gases e de água de resfriamento (11). Além disso esta é uma análise complicada em função da viscosidade das amostras e dos efeitos do tamanho das partículas.

Com relação ao preparo de amostras, encontramos na literatura métodos como, digestão por microondas (12), diluição em meio ácido / diluição em solvente orgânico (13), emulsão/ microemulsão (14).

A técnica de *Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser*, conhecida no inglês como *Laser Induced Breakdown Spectroscopy* (LIBS) (técnica utilizada neste trabalho), vem sendo difundida nos últimos anos como alternativa para análise de metais majoritários, em diferentes tipos de matrizes.

Diferente das demais técnicas utilizadas para este fim, o uso da técnica de LIBS não exige a preparação de amostras do modo tradicional (com utilização de solvente).

O método aqui desenvolvido, utilizando a técnica de deposição em papel torna a preparação mais rápida, evitando o desgaste do equipamento (em função da introdução de solvente). Além disso, a geração de resíduo é praticamente nula seguindo, portanto, uma tendência mundial no que diz respeito à preservação do meio ambiente.

Outrossim, a técnica do LIBS ainda não está muito disseminada no Brasil, além disso, a maioria dos laboratórios utilizam equipamentos híbridos. Nesse trabalho será utilizado um novo tipo de equipamento compacto com sistemas integrados, conhecido como J200 Tandem La-LIBS.

Os maiores desafios estão relacionados com o preparo da amostra em substrato de papel e na otimização dos parâmetros instrumentais.

2 OBJETIVOS

O presente estudo teve como objetivo desenvolver um método analítico multielementar para a determinação de metais (Cu, Cr, Fe, Mg, Mo, Pb) em amostra de óleo lubrificante usado de automóveis, utilizando a técnica de LIBS e preparação de amostras com depósito em substrato de papel.

Os objetivos específicos foram:

- Avaliar as concentrações de metais nas amostras de óleo lubrificante usado de automóveis;
- Avaliar as concentrações desses metais e suas correlações com desgaste de partes do motor;
- Otimizar os parâmetros instrumentais;
- Validar a metodologia analítica.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Os óleos lubrificantes são normalmente formulados a partir do óleo básico mineral obtido em uma das frações de destilação do petróleo, entre 300 a 400°C, sendo caracterizado por possuir compostos orgânicos de 16 a 20 átomos de carbonos. O petróleo para a produção dos lubrificantes é composto basicamente por: (1)

a. Naftênica (cicloalcanos): possuem como principais características: baixo ponto de fluidez e baixo índice de viscosidade. Essas características permitem a sua utilização na formulação de óleos para lubrificação em condições de baixas temperaturas como, por exemplo, óleos para compressores de refrigeração.

b. Parafínica (alcanos): possuem alto índice de viscosidade, alto ponto de fluidez e baixo poder de solvência, quando comparados com óleos naftênicos. Por sua vez, estes óleos são indicados principalmente para formulação dos lubrificantes para motores a combustão, óleos para sistemas hidráulicos e para engrenagens, ou seja, são óleos para trabalhos em condições severas (altas temperaturas e altas pressões) (11).

FIGURA 1: Esquema do processo de obtenção de óleos básicos a partir do petróleo.

3.1 Funções dos lubrificantes:

As principais funções dos lubrificantes, nas suas diversas aplicações, são (15):

- a. **Controle do atrito:** transformando o atrito sólido em atrito fluido, evitando assim a perda de energia;
- b. **Controle do desgaste:** reduzindo ao mínimo o contato entre as superfícies, origem do desgaste;
- c. **Controle da temperatura:** absorvendo o calor gerado pelo contato das superfícies (motores, operações de corte etc.);
- d. **Controle da corrosão:** evitando que ação de ácidos destrua os metais; reduzindo a oxidação e impedindo a formação de ferrugem;
- e. **Transmissão de força:** funcionando como meio hidráulico, transmitindo força com um mínimo de perda (sistemas hidráulicos, por exemplo);
- f. **Amortecimento de choques:** transferindo energia mecânica para energia fluida (como nos amortecedores dos automóveis) e amortecendo o choque dos dentes de engrenagens;
- g. **Remoção de contaminantes:** evitando a formação de borras, lacas e vernizes;
- h. **Vedação:** impedindo a saída de lubrificantes e a entrada de partículas estranhas (função das graxas) e impedindo a entrada de outros fluidos ou gases (função dos óleos nos cilindros de motores ou compressores).

3.2 Classificação

Devido a diversidade de óleos lubrificantes no mercado brasileiro a Portaria Nº 125 (2) da Agência Nacional do Petróleo (ANP), definiu o óleo lubrificante em:

Óleo lubrificante básico: principal constituinte do óleo lubrificante acabado, podendo ser de origem mineral (derivado do petróleo) ou sintética (síntese química);

Óleo lubrificante acabado: produto formulado a partir de óleo lubrificante básico, podendo conter aditivos;

Óleo lubrificante usado ou contaminado: óleo lubrificante acabado que, em função do seu uso normal ou por motivo de contaminação, tenha se tornado inadequado à sua finalidade original;

Óleo lubrificante rerrefinado: processo industrial para remoção de contaminantes, de produtos de degradação e de aditivos do óleo lubrificante usado ou contaminado, conferindo ao produto final as mesmas características de óleo lubrificante básico.

Além dos óleos básicos descritos pela ANP (2), existem também os **óleos compostos** que são óleos minerais com adição de 1 a 30% de óleos graxos. A composição varia de acordo com a sua finalidade. Os óleos graxos conferem aos óleos minerais propriedades de emulsibilidade, oleosidade e extrema pressão. Os principais óleos graxos são:

Os óleos graxos foram os primeiros lubrificantes a serem utilizados, sendo mais tarde substituídos pelos óleos minerais. Seu uso nas máquinas modernas é raro, devido à sua instabilidade química, principalmente em altas temperaturas, o que provoca a formação de ácidos e vernizes (14).

3.3 Aditivos

Para melhorar ou atribuir certas propriedades específicas aos óleos básicos é necessário realizar a adição de aditivos.

Existem diversos tipos de aditivos, os principais, são (15,16,17):

a. Detergente-dispersante:

Detergentes: são compostos utilizados para manter em suspensão e finamente dispersos os produtos de oxidação do óleo, retardando a formação de borra, evitando assim que esta se

deposite nos componentes metálicos. Ex.: sulfonados, fosfonatos e/ou tiofosfonatos, fenatos, salicilatos alcoisubstituídos.

Dispersantes: atuam junto com os detergentes dispersando compostos insolúveis para evitar a formação de borras. Ex.: copolímeros contendo éster carboxilato com funções polares adicionais, polímeros de hidrocarbonetos, alquenil succinimidas, amidas, poliamidas, ésteres, poliésteres, sais de aminas, ácidos orgânicos.

Aplicações: Motores de combustão interna.

Finalidades: Este aditivo tem a função de limpar as partes internas dos motores, e manter em suspensão, finamente dispersos, a fuligem formada na queima do combustível e os produtos de oxidação do óleo.

Quando o lubrificante não possui aditivo detergente-dispersante, os resíduos se agrupam e precipitam, formando depósitos.

Nos óleos que contêm detergente-dispersante, o aditivo envolve cada partícula de resíduo com uma camada protetora, que evita o agrupamento com outros resíduos e, conseqüentemente, a sua precipitação. Este fenômeno é observado com o rápido escurecimento do óleo, que ainda é mal entendido por alguns mecânicos e usuários, que acreditam que o lubrificante se deteriora rapidamente. No entanto, o escurecimento significa que as partículas que iriam formar borras, lacas e vernizes estão sendo mantidas em suspensão e serão drenadas junto com o óleo.

A quantidade de material disperso depende da quantidade e do tipo dos aditivos. Isto significa que, após determinados períodos de uso, os aditivos saturam-se e os óleos necessitam ser drenados, para não ocorrer a formação de depósitos.

b. Antioxidante: são substâncias que aumentam a resistência dos óleos básicos à oxidação, retardando o envelhecimento do óleo, aumentando o período de estocagem e a vida útil do mesmo, além de prevenir a formação de vernizes e borra. A oxidação de um óleo lubrificante ocorre em função da exposição do mesmo a alta temperatura, água contaminante, superfície metálica (catalisam a oxidação). Ex.: Sulfetos, dissulfetos, sulfóxidos, fosfitos, aminas, fenóis, celenatos e ditiofosfato de zinco.

Aplicações: Motores de combustão interna, turbinas, compressores, motores elétricos, fusos, sistemas hidráulicos, sistemas de circulação de óleo etc.

c. Anticorrosivo / Inibidores de Corrosão: Ex.: Diorgano-ditiofosfato de zinco, dicarbamatos de zinco, dipentano sulfurado, terpenos fosfo-sulfurados. Aplicações:

Motores de combustão interna, turbinas, compressores, motores elétricos, fusos, sistemas hidráulicos, sistemas de circulação de óleo etc. Finalidades – São empregados para prevenir a corrosão de superfícies metálicas não ferrosas. Os agentes corrosivos podem ser produtos da própria oxidação do óleo, como também agentes externos contidos no ar atmosférico e no caso de motores de combustão interna, ácidos formados na combustão.

Os anticorrosivos têm por finalidade a neutralização dos ácidos orgânicos, formados pela oxidação do óleo, dos ácidos inorgânicos, no caso de lubrificantes de motores, e proteger as partes metálicas da corrosão. No funcionamento dos motores, são formados ácidos sulfúrico e nítrico, devido à presença de enxofre e nitrogênio nos combustíveis, que são altamente corrosivos.

d. Antiferrugem/ Inibidores de ferrugem: Ex.: Ácidos alquenil – succínicos, ácidos alcoil – tioacéticos, Imidazolinas substituídas, fosfatos de aminas.

Aplicações: Óleos protetivos, turbinas, sistemas hidráulicos, compressores, motores de combustão interna, sistemas de circulação de óleo etc.

Finalidades - Semelhante ao anticorrosivo, este aditivo tem a finalidade de evitar a corrosão dos metais ferrosos (atuação de proteção somente em peças de ferro) pela ação da água ou umidade. A presença de sais na água acelera consideravelmente a ferrugem. Envolvendo as partes metálicas com uma película protetora, o aditivo antiferrugem evita que a água entre em contato com as superfícies.

e. Antiespumante. Ex.: Silicones, copolímeros orgânicos.

Aplicações: Óleos para máquinas e motores em geral.

Finalidades - A formação da espuma é devido à agitação do óleo. Quando a bomba de óleo alimenta as partes a lubrificar com uma mistura óleo-ar, dá-se o rompimento da película de óleo, o contato metal com metal e o consequente desgaste. O aditivo antiespumante tem a função de agrupar as pequenas bolhas de ar, existentes no seio do óleo, formando bolhas maiores, que conseguem subir a superfície, onde se desfazem, logo evitando a aceleração do processo de oxidação do óleo lubrificante.

f. Extrema pressão: Quase todos os aditivos de extrema pressão são compostos químicos que contêm enxofre, fósforo, cloro e chumbo.

Aplicações: Óleos para transmissões automotivas, óleos para mancais ou engrenagens industriais que trabalham com excesso de carga e óleos de corte. Finalidades: Tanto os aditivos de extrema pressão, como os antidesgastes, lubrificam quando a película é mínima.

g. Antidesgaste: Seus principais elementos são o zinco e o fósforo.

Aplicações: Motores de combustão interna, sistemas hidráulicos etc. Finalidades: Estes aditivos são semelhantes aos de extrema pressão, mas têm ação mais branda.

h. Abaixadores do ponto de fluidez: Ex.: Polimetacrilatos, poliacrilamidas, copolímeros de vinil caboxilato – dialcoil – fumaratos.

Aplicações: Podem ser empregados nos óleos de máquinas e motores que operem com o óleo em baixas temperaturas/ ambientes frios

Finalidades: Este aditivo tem a função de envolver os cristais de parafina que se formam a baixas temperaturas, evitando que eles aumentem e se agrupem, o que impediria a circulação do óleo. Portanto, permite que o lubrificante flua em baixas temperaturas.

i. Atuam no aumentam do índice de viscosidade. Ex.: Poliisobutenos, polimetacrilatos, copolímeros de vinil-acetato, poliacrilatos, poliestireno alcoilados.

Aplicações: Motores de combustão interna.

Finalidades: são empregados para diminuir a variação de viscosidade do óleo em função da temperatura, possibilitando a permanência da película lubrificante em uma faixa ampla de temperatura.

Devido à manutenção de uma viscosidade menor variável, o consumo de lubrificante é reduzido e as partidas do motor em climas frios tornam-se mais fáceis.

O mecanismo dos aditivos aumentadores do índice de viscosidade é o seguinte: – Em temperaturas menores, as moléculas do aditivo estão contraídas em seus invólucros; Em temperaturas elevadas, as moléculas distendem-se em seus invólucros, aumentando de volume. O escoamento do óleo é dificultado, apresentado uma maior viscosidade.

Além dos aditivos citados, existem outros, como os emulsificantes (óleos de corte solúveis, óleos para amaciamento de fibras têxteis, óleos para ferramentas pneumáticas etc.), os de adesividade (óleos para máquinas têxteis etc.), grafite (óleos de moldagem etc.).

Existem alguns aditivos que englobam diversas funções como dispersantes, antioxidantes, anticorrosivos e antidesgaste, são os chamados multifuncionais.

3.4 Características:

As características contempladas pela portaria Nº 129 (3) da ANP são aquelas de maior importância para a caracterização do óleo básico:

- a. **Aparência:** é uma indicação visual da pureza do óleo e permite verificar a presença de contaminantes visíveis.
- b. **Cor:** é mais utilizada como um controle na produção do óleo lubrificante. As variações na cor determinada de um óleo lubrificante podem indicar uma possível contaminação ou indícios de oxidação.
- c. **Viscosidade:** é a medida da sua resistência ao escoamento a uma determinada temperatura. É uma das características de maior importância do óleo lubrificante.
- d. **Índice de viscosidade:** é uma indicação da variação da viscosidade do óleo de acordo com a temperatura. Quanto maior o índice de viscosidade menor é a variação da viscosidade com a temperatura, característica esta desejável para os óleos que trabalham em aplicações sujeitas a variações de temperatura.
- e. **Ponto de fulgor:** dá uma indicação da possível presença de compostos voláteis e inflamáveis no óleo. É definido como a menor temperatura, sob determinadas condições de teste, na qual o produto se vaporiza em quantidade suficiente para formar com o ar uma mistura capaz de inflamar-se momentaneamente quando se aplica uma chama sobre a mesma.
- f. **Ponto de fluidez:** é a menor temperatura na qual o óleo lubrificante flui quando sujeito a resfriamento sob condições determinadas de teste. É principalmente controlado para avaliar o desempenho nas condições de uso em que o óleo é submetido a baixas temperaturas ou em climas frios.
- g. **Índice de acidez total:** é uma medida da quantidade de substâncias ácidas presentes no óleo e indica a eficiência do processo de neutralização dos resíduos ácidos resultantes do tratamento do óleo.
- h. **Cinzas:** a quantidade de cinzas presentes no óleo pode ser resultante da presença de compostos metálicos no óleo ou solúveis em água, bem como de outros materiais tais como poeira e ferrugem.
- i. **Resíduo de carbono Ramsbottom:** indica a tendência do óleo à formação de depósitos de carbono, quando submetido a altas temperaturas.
- j. **Corrosividade ao cobre:** dá uma indicação relativa do grau de corrosividade do óleo.

- k. Estabilidade à oxidação:** indica a capacidade de resistência à oxidação do óleo quando submetido a longos períodos de estocagem ou sob condições dinâmicas de uso.
- l. Emulsão:** é um indicativo da capacidade de separação da água do óleo quando submetido a contaminação por água.
- m. Perda por evaporação:** avalia as perdas dos hidrocarbonetos mais leves do óleo quando submetido a temperaturas elevadas, o que levaria ao maior consumo do óleo e alteração de suas características.

3.5 Análises:

No caso do óleo novo, faz-se necessário o monitoramento dos contaminantes presentes nos óleos por meio de um controle de qualidade que assegure suas propriedades lubrificantes (16). Para tanto utiliza-se a norma padrão : ABNT NBR 14066 (5).

No caso do óleo lubrificante usado arrasta todo tipo de impurezas geradas pelo desgaste dos componentes internos dos motores. Desta forma faz-se necessário um acompanhamento das propriedades físico químicas e dos teores de metais para determinar o momento apropriado de trocá-los. Além disso pode-se monitorar o desgaste dos motores através da análise dos teores de metais presentes no óleo usado.

3.5.1 Físico-químicas

Para se atingirem as características desejadas em um óleo lubrificante, realizam-se análises físico-químicas, que permitem fazer uma pré-avaliação de seu desempenho.

Algumas destas análises não refletem as condições encontradas na prática, mas são métodos empíricos que fornecem resultados comparativos de grande valia quando associado aos métodos científicos desenvolvidos em laboratórios (15).

Algumas das análises realizadas com os lubrificantes:

- a. Viscosidade:** é a medida de resistência ao escoamento de um fluido, é a principal propriedade dos óleos lubrificantes. A medida é feita a 40°C ou 100°C. A viscosidade diminui devido à contaminação por solvente ou óleos de menor viscosidade. A viscosidade aumenta devido à oxidação, presença de insolúveis, água e contaminação por óleos de maior viscosidade (18).

- b. Índice de viscosidade:** é um número adimensional que mede a intensidade de variação da viscosidade em relação à temperatura. Quanto maior o Índice de Viscosidade, menor é a variação da viscosidade em função da temperatura (18).
- c. Pontos de fluidez:** é a menor temperatura na qual o óleo lubrificante flui quando sujeito a resfriamento sob condições determinadas de teste. É principalmente controlado para avaliar o desempenho nas condições de uso em que o óleo é submetido a baixas temperaturas ou em climas frios (19).
- d. Cinzas:** a quantidade de cinzas presentes no óleo pode ser resultante da presença de compostos metálicos no óleo ou solúveis em água, bem como de outros materiais, tais como poeira e ferrugem (19).
- e. Corrosão em lâmina de cobre:** Este valor define as características de proteção corrosiva do óleo lubrificante. Este ensaio determina o comportamento do óleo em relação ao cobre e as suas ligas (19)
- f. Ponto de fulgor (ou de lampejo) e ponto de inflamação (ou de combustão):** O Ponto de Fulgor representa a temperatura que o óleo deve atingir para que uma chama passada sobre a superfície inflame os vapores.
O Ponto de Inflamação representa a temperatura que o óleo deve atingir para que uma chama passada sobre a superfície inflame os vapores formados e sustente a combustão (18).

3.5.2 Químicas

3.5.2.1 Relações dos metais com aditivos:

A concentração destes metais é determinada com objetivo de controlar a qualidade dos óleos lubrificantes. Encontra-se descrita na TAB.1.

TABELA 1 - Relação dos metais com aditivos (20).

Ca, Mg ou Ca + Mg	Indica a presença de aditivos detergentes/dispersantes, utilizados para manter as superfícies limpas e os materiais insolúveis em suspensão, além de inibir a formação de ácidos.
Zn	Os ditiofosfatos de zinco (ZDDPs) são aditivos que funcionam como antioxidantes inibidores de corrosão e, principalmente, antidesgastes. O zinco que é o principal deles, ele vai sendo depositado nas peças promovendo, assim, uma proteção adicional ao sistema. O zinco é essencial nos Motores e Sistemas Hidráulicos.
P	Indica a presença de um aditivo antioxidante, inibidor de corrosão, antidesgaste e de extrema-pressão, que suporta elevadas cargas de engrenamento sem partir o filme de óleo.
Mo	Indica a presença de aditivos modificadores de atrito, que facilita o deslizamento entre as peças.
Si	Indica a presença de um aditivo antiespumante, que é utilizado em praticamente todos os óleos. Isto justifica a presença de silício até mesmo nas amostras de óleo novo. O valor médio encontrado é próximo a 10 ppm, mas não gera desgaste por ser uma molécula orgânica não abrasiva. Todos os valores encontrados a partir de 20 ppm podem indicar uma contaminação externa por poeira, que é altamente abrasiva.

3.5.2.2 Elementos determinados em óleo usado e suas relações com o desgaste do motor: (TAB.2)

TABELA 2 - Metais de desgaste encontrados em análises de óleos lubrificantes usados e áreas de possíveis falhas de componentes de motor. (21)

Metais presentes	Indicação por desgaste
Al	Pistões, rolamentos, bombas, rotores, tuchos de bombas.
B, Na	Furos no sistema de resfriamento
Fe	Cilindros, engrenagens, anéis, eixo, virabrequim, rolamentos, bomba de óleo, compressor de ar, eixo de comando de válvulas, impurezas, corrosão, bomba de óleo.
Cr	Anéis, rolamentos, cubos de freio, cilindros e partes de sistemas hidráulicos.
Cd	Rolamentos
Cu	Buchas, rolamentos, discos de transmissão, Arruelas de encosto, mancais.
Si	Contaminação pelo ar
Ni	Rolamento e válvulas
Sn	Rolamentos
Pb	Rolamentos

3.6 Técnicas:

Das técnicas mais utilizadas para análise de óleos lubrificantes, podemos destacar: AAS, ICPOES, ICP-MS, FRX.

3.6.1 Espectrometria de absorção atômica (AAS)

Os elementos a serem determinados são atomizados (ou seja, vaporização e quebra de ligações moleculares). Os atomizadores de chama (FAAS) e eletro-térmico, por exemplo, forno de grafite (GFAAS) são os mais comumente utilizados. Cada elemento atomizado absorve um comprimento de onda característico durante a excitação com a luz, que é utilizado para identificação do elemento (ou seja, a determinação qualitativa). A concentração do elemento (ou seja, quantitativa determinação) é determinada pelo grau de absorção de comprimento de onda esta característica (22).

Mesmo apresentando baixa sensibilidade em relação a outras técnicas espectroanalíticas e característica mono-elementar, a F AAS se mantém como uma

importante técnica para determinação de metais em óleos lubrificantes. Isto se deve, ao seu baixo custo e robustez em relação à tolerância das chamas utilizadas à maioria dos solventes orgânicos, além disso é considerada uma técnica simples e de alta velocidade analítica (7).

Comparada com a FAAS a técnica de GFAAS é mais sensível, possibilita a inserção de amostras sólidas sem a necessidade de preparo, uso de menores quantidades de amostra e menor interferências físicas, porém sua velocidade analítica é muito menor (23).

3.6.2 Espectrometria de Emissão Óptica (ICPOES)

Nesta técnica os elementos a serem determinados são atomizados / ionizados e excitados com plasma indutivamente acoplado(ICP).

Ao contrário da AAS, cada elemento emite um ou vários comprimentos de onda característicos após a excitação. Mais uma vez, estes comprimentos de onda são usados para identificação do elemento (ou seja, a determinação qualitativa). A concentração do elemento (ou seja, a determinação quantitativa) é determinada pela intensidade da luz emitida nos comprimentos de onda característicos (22).

É a técnica mais utilizada na determinação de metais em óleos lubrificantes, provavelmente devido à determinação multielementar e baixo limite de detecção (7). Apesar destas vantagens, é também conhecida a dificuldade que o ICP apresenta na presença de óleos (em função da viscosidade) e introdução de solventes orgânicos (ocasionam o ressecamento do sistema e instabilidade do plasma), tornando difícil a análise direta de amostras de óleo diluído em solvente orgânico. Além disso, esta técnica apresenta um custo relativamente alto para análise de rotina.

3.6.3 Espectrometria de massa acoplada ao plasma indutivo (ICP-MS)

Uma das técnicas mais sensíveis, é a combinação da excitação do ICP com a espectrometria de massa. Os elementos a serem determinados são atomizados / ionizado e excitado por um plasma indutivamente acoplado (ICP). Um analisador de massa (por exemplo, filtro de massa de quadrupolo) separa os íons de acordo com a sua razão massa-carga pela aplicação de campos electromagnéticos (22).

3.6.4 Fluorescência de Raios- X

A técnica XRF baseia-se no fato de que, quando uma amostra é bombardeado com raios-X, elétrons são ejetados dos vários níveis de energia dos átomos-alvo. Raios-X com

energias discretas são emitidos. Cada elemento tem uma distribuição de elétron único; assim, cada elemento produz um espectro de raios X secundário único cuja intensidade é proporcional à concentração elementar na amostra (22).

3.6.5 Vantagens e desvantagens das técnicas

Conforme mencionado anteriormente, cada uma das técnicas fornece vantagens e desvantagens, dentre elas (22):

➤ Principais vantagens:

- ICPOES e ICP-MS: Análise multielementar e baixo limite de detecção.
- FAAS e GFAAS: Baixo custo e tolerância a solventes orgânicos.
- FRX: baixo custo de análise, geralmente requer baixo consumo de reagentes e vidraria, gera pouco ou nenhum resíduo, determinações múltiplas e simultâneas, não destrutiva, sensibilidade nível ppm e excelente precisão e exatidão.

➤ Principais desvantagens:

- ICPOES e ICP-MS: Dificuldade na presença de solventes orgânicos, alto custo.
- FAAS : Baixa sensibilidade.
- FAAS e GFAAS: Mono-elementar.
- ICPOES, ICP-MS e FAAS: Efeito matriz, interferência de transporte, alteração na temperatura da chama.
- FRX: Dificuldade em fazer análises quantitativas precisas em amostras sem qualquer preparação, pois este método sofre de efeito matriz. Alto custo da instrumentação, várias interferências e problema para encontrar padrões correspondentes as amostras.

3.7 Métodos de preparo

Estão descritas na literatura diversas estratégias para de preparo de amostras para análise de óleos lubrificantes, a maioria exige processos demorados e/ou com a geração de rejeitos. Dentre os métodos mais comumente utilizados podemos destacar:

3.7.1 Diluição em solvente orgânico

Devido a praticidade e rapidez a análise direta da amostra diluída em solvente orgânico é bastante utilizada. Padrões orgânicos são requeridos para a construção da curva de calibração para análise de óleos, porém, são caros e difíceis de preparar. Além disso, a presença de espécies inorgânicas insolúveis em óleo lubrificante usado gera problemas na repetitividade e falsos resultados. Quando utilizado com as técnicas de ICPOES e ICP-MS, a presença de vapores orgânicos no plasma ocasiona sua instabilidade e extinção (24).

3.7.2 Digestão ácida

A amostra é digerida com ácidos inorgânicos sob aquecimento em blocos digestores ou microondas, até a completa decomposição da matéria orgânica, com isso há a possibilidade de calibração utilizando padrões inorgânicos aquosos. É um processo demorado, com alto consumo de reagentes, possibilidade de contaminação, baixa reprodutibilidade e perda de analitos (12).

3.7.3 Pastilhas prensadas / fundidas

No processo de preparação de pastilhas prensadas, para análise via FRX, a amostra seca e pulverizada, com o auxílio de uma prensa é submetida a ação de uma força onde ocorre a eliminação do ar entre as partículas.

No processo de preparação de amostras fundidas, a amostra devidamente seca e pulverizada é submetida à fusão com um material fundente, tais como o tetraborato de lítio, metaborato de lítio ou uma mistura de ambos. Ao fundir o material temos a formação de uma pérola vítrea, homogênea (22).

3.7.4 Depósito em substrato de papel

Este é o método de preparo de amostras utilizado neste trabalho. As amostras foram depositadas de modo uniforme em papel de filtro e para tanto se realizou um estudo do processo de deposição das amostras (vide capítulo 8, subcapítulo 8.2).

4 ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUZIDO POR LASER (LIBS)

4.1 Um pouco de história

Em meados de 1960 ocorreu a construção do primeiro laser de rubi.

Em 1962, nascimento do LIBS com o experimento realizado por Brech (25) que utilizou laser de rubi para produzir vapores na superfície de materiais metálicos e não metálicos.

Em 1964, LIBS torna-se uma técnica espectrométrica para a análise direta de amostras, com o experimento realizado por Runge *et al* (26) onde foram construídas curvas analíticas baseadas nas emissões de linhas atômicas e/ou iônicas de cromo e níquel, detectadas diretamente no plasma induzido na superfície de amostras de aço.

Na década de 1970 as empresas Jarrell-Ash Corporation e VEB Carl Zeiss, disponibilizaram no mercado alguns equipamentos comerciais (LIBS), porém, o interesse pela técnica LIBS entrou em declínio devido ao alto custo da instrumentação e baixo desempenho, quando comparada com GFAAS e ICPOES (27).

Nos anos 80, após o desenvolvimento de lasers pulsados com maior energia por pulso – alta potência (*e.g.* > 50 mJ) e mais rápidos (*e.g.* < 10 ns), acarretaram o renascimento pelo interesse em LIBS.

A partir de 1995, com o desenvolvimento dos detectores de estado sólido ICCD (*intensified charge-coupled device*), que possibilitam melhor resolução temporal nas medidas espectroscópicas e melhor discriminação entre o espectro de emissão dos analitos e o espectro de fundo devido à emissão do *continuum* do plasma e o crescimento do número de trabalhos publicados sobre LIBS (maior nos últimos 10 anos), impulsionaram o renascimento da técnica.

Apesar de esta técnica ser utilizada desde 1960, a grande maioria dos equipamentos são originários de pesquisas universitárias, isso quer dizer que cada centro de pesquisa monta o seu próprio LIBS, de bancada, manualmente. O equipamento utilizado neste trabalho é de origem comercial, isso quer dizer que é um sistema compacto com todos os sistemas integrados e totalmente automatizado e com todas as funções administradas eletronicamente pelo seu software.

Em consulta realizada na página do web of science (28) com o termo *laser induced breakdown spectroscopy*, é possível observar na FIG.2 o crescimento significativo do número de trabalhos sobre LIBS nos últimos 10 anos.

FIGURA 2 - Número de trabalhos sobre espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por lasers entre 1994 e 2014

4.2 Técnica analítica LIBS

LIBS é uma técnica espectroanalítica rápida, que emprega a microamostragem por ablação com laser e subsequente excitação dos átomos, íons e fragmentos moleculares presentes no microplasma induzido durante a ablação. Em geral, LIBS utiliza um laser pulsado de 1 a 10 ns, com taxa de repetição entre 1 e 10 Hz e energia por pulso entre 10 e 200 mJ. O laser é focalizado por uma lente convergente, resultando em irradiâncias da ordem de GW cm⁻² para pulsos com duração de ns, provocando a formação de um plasma de alta temperatura (*e.g.* 8000 a 20000 K) que vaporiza uma certa quantidade de material (29).

Esta é uma técnica analítica bastante versátil e oferece muitas vantagens em relação às técnicas de análise elementar. Dentre elas:

- a. Permite tempo de análises extremamente rápidas (0,5 min) e *in situ*;
- b. Análise multielementar;
- c. Massas amostradas entre 1 e 250 µg;
- d. Pode dispensar totalmente o preparo da amostra;
- e. Permite análise de gases, líquidos e sólidos;
- f. Possibilita a análise de materiais de difícil dissolução.
- g. Rápida varredura na superfície da amostra e diferentes níveis de profundidade;
- h. Análise de amostras finas (*thin-sample*), sem preocupação com a interferência no substrato.

Um típico limite de detecção de LIBS para elementos metálicos pesados está na faixa abaixo de mg/l. LIBS é aplicável a uma ampla variedade de matrizes de amostra que incluem metais, semicondutores, vidros, tecidos biológicos, isoladores, plásticos, solos, plantas, pintura fina de revestimento e materiais eletrônicos (30).

Um esquema típico de um sistema LIBS é mostrado na FIG.3. O sistema é composto por uma fonte de energia, um laser, uma lente (focalizadora) plano-convexa para focalização do pulso do laser na superfície da amostra, um suporte para fixar a amostra em uma câmara de ablação, unidade de detecção (espectrômetro) e um microcomputador para controle e processamento dos dados.

Quando a lente convergente focaliza o pulso de laser na superfície da amostra, as moléculas componentes do material são dissociadas tanto em átomos, devido à ruptura das ligações moleculares, quanto em íons e elétrons, devido à ruptura das ligações eletrônicas. Essa ruptura (*breakdown*) é promovida pelo gradiente de campo elétrico intenso do laser que acompanha a focalização (31).

FIGURA 3 - Sistema de LIBS (32).

O principal processo físico, que constitui a essência da tecnologia LIBS é a formação de plasma de alta temperatura, induzida por um curto pulso de laser.

Quando o curto empulso do feixe de laser é focalizado sobre a superfície da amostra, este promove uma microamostragem por ablação de massa (a amostra é removida pelos mecanismos térmicos e não térmicos) - por um processo conhecido como a ablação a laser (33).

Durante a ablação a laser ocorre à indução da formação de um micro plasma altamente energético que contém elétrons livres, átomos excitados e íons.

Muitos projetos de investigação fundamental têm mostrado que a temperatura do plasma pode exceder 30.000 K na sua fase de tempo de vida precoce (34).

Quando o empulso de laser termina, o plasma começa a esfriar. Durante o processo de resfriamento do plasma, os elétrons dos átomos e íons dos estados eletrônicos excitados voltam a seus estados fundamentais, fazendo com que o plasma emita luz com discretos picos espectrais - comprimentos de onda característicos - o que possibilita a descrição qualitativa dos componentes da amostra. Parte da luz emitida pelo plasma é capturada por um sistema óptico e transferida para um espectrômetro que dispersa as radiações emitidas pelas espécies atômicas e iônicas excitadas no plasma. Um detector registra os sinais de emissão que são convertidos em espectros. O espectro emitido é usado para determinar os elementos constituintes da amostra (35).

Ao identificar os diferentes espectros podemos determinar rapidamente a composição química das amostras analisadas. Muitas vezes, as informações sobre as intensidades de pico, podem ser utilizadas para quantificar a concentração de traços e de elementos majoritários na amostra.

A FIG.4 demonstra o funcionamento do LIBS.

FIGURA 4- Funcionamento do LIBS (36).

A inicialização, formação e decaimento do plasma são processos complexos.

A absorção da radiação incidente do laser ocorre por mecanismos de *bremsstrahlung* inverso e envolve colisões entre fótons, elétrons e átomos ou moléculas. A excitação eletrônica para níveis específicos de energia depende de fatores como o equilíbrio termodinâmico e interações com outros átomos e moléculas, geralmente influenciados pelas características da matriz. Após o término do pulso do laser (tipicamente em 10 ns), o plasma decai em um intervalo compreendido por alguns microssegundos, dependendo da energia depositada e pressão da atmosfera de ablação. (37)

O espectro de emissão altera-se em função da evolução temporal do plasma. Nos primeiros instantes, o espectro é caracterizado pela emissão de radiação do *continuum* e de espécies iônicas excitadas. O *continuum* é a —luz branca emitida pelo plasma, proveniente, principalmente, de reações de recombinação dos elétrons livres com os íons e de fenômenos *bremsstrahlung*. Ao longo do decaimento do plasma, o espectro começa a ser caracterizado por radiação emitida por átomos neutros e, eventualmente, por moléculas simples, formadas pela recombinação de espécies atômicas. Na prática, durante o decaimento, observa-se uma diminuição da intensidade de emissão de radiação de fundo devida ao *continuum* (37).

O termo “breakdown” refere-se a um fenômeno coletivo relacionado à ruptura dielétrica das ligações moleculares do material que ocorre anteriormente à formação do plasma e envolve propriedades da amostra, tais como elasticidade e compressibilidade. As propriedades da amostra também determinam os mecanismos de deposição e dissipação de energia em que ocorre o processo de ablação, formação do plasma, excitação, emissão atômica e/ou molecular (38).

Os principais fatores que afetam as determinações feitas por LIBS são as propriedades intrínsecas do laser (*e.g.* comprimento de onda, duração do pulso, número de pulsos, taxa de repetição, configuração do conjunto óptico de focalização e respectiva fluência), as propriedades da amostra (*e.g.* distribuição do tamanho das partículas, densidade e porosidade das pastilhas de material vegetal moído), a atmosfera de ablação (*e.g.* tipo de gás e pressão) e as condições das medidas de emissão óptica (*e.g.* coleta da radiação emitida pelo plasma, seleção de linhas atômicas e iônicas, tempo de atraso e tempo de integração das medidas) (39).

Esses fatores devem ser estudados e cuidadosamente selecionados para cada aplicação analítica (40).

Os processos físicos envolvidos na interação entre o laser e a amostra, na expansão dinâmica do plasma e em outros fenômenos envolvidos na ablação com laser, são

dependentes da matriz e, principalmente, da fluência do laser.^{58, 62, 63} Neste sentido, para cada aplicação, selecionam-se a energia por pulso e o diâmetro de focalização do laser que resultem na fluência que proporcionará as melhores características analíticas como, por exemplo, a melhor razão sinal-ruído (SNR) e os menores coeficientes de variações (CVs). A escolha da fluência deve considerar o tipo de material a ser ablado, os níveis de energia de excitação das linhas de emissão dos analitos e o arranjo óptico do sistema LIBS (41).

Desvantagens da técnica: limites de detecção, sensibilidade para alguns elementos, análise de amostras sólidas, preferencialmente, ausência de padrões sólidos certificados.

Dificuldades encontradas: estudo da melhor maneira de realizar o depósito em substrato de papel, seleção do comprimento de onda adequado, otimização dos parâmetros instrumentais.

5 VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA

Uma vez estabelecida às condições do equipamento é necessário avaliar a exatidão da metodologia analítica. A validação do método é realizada para garantir que a metodologia analítica é exata, reproduzível sobre uma faixa específica que uma substância será analisada.

A metodologia analítica desenvolvida foi validada por meio da análise do material de referência certificado NIST em 1084a. Foi utilizado como guia o documento “Orientação sobre validação de métodos analíticos”, doq-cgcre-008 do Inmetro (42).

5.1 Linearidade

A quantificação requer que se conheça a dependência entre a resposta medida e a concentração do analito. A equação da reta que relaciona as duas variáveis é: (42)

$$y = a + bx \quad (1)$$

Sendo:

y = resposta medida (absorbância, altura ou área do pico, etc.);

x = concentração;

a = interseção com o eixo y , quando $x = 0$;

b = inclinação da curva analítica = sensibilidade.

Para construção da curva analítica neste trabalho foi utilizado o padrão de óleo S-21 multielementar da Conostan de 500ppm (SCP Science, Champlain, NY) (43), este padrão foi diluído com branco em óleo para diluições (vide certificado de análise do branco anexo) para obter todos os pontos da curva (12,5ppm; 25ppm; 50ppm; 75ppm; 100ppm; 300ppm).

Calcular o modelo através da regressão linear, os resíduos e o coeficiente de correlação linear (r). Este é frequentemente utilizado para indicar o quanto a reta pode ser considerada adequada como modelo matemático para o estudo de caso. Uma alternativa para avaliar a linearidade seria a realização da análise de variância (ANOVA) na regressão (42).

O **coeficiente de determinação**, também chamado de **R^2** , é uma medida de ajustamento de um modelo estatístico linear generalizado. O R^2 varia entre 0 e 1,

indicando, em percentagem, o quanto o modelo consegue explicar os valores observados. Quanto maior o R^2 , mais explicativo é o modelo, melhor ele se ajusta à amostra.

5.2 Tendência/ Recuperação

A tendência pode ser expressa como recuperação analítica, definida como (42) :

$$\frac{\text{valor observado}}{\text{valor esperado}} \times 100\% \quad (2)$$

Nota: A exatidão é avaliada numericamente por meio da tendência

5.3 Limite de Detecção e de Quantificação

O limite de detecção é a menor quantidade de analito que pode ser detectada com certo nível de segurança (44). É calculado pela seguinte equação (42):

$$LD = 3 \cdot \sigma_{\text{branco}} / S \quad (3)$$

Onde: σ_{branco} = é o desvio padrão das dez leituras (cps) do branco ($n=10$).

S = é o coeficiente angular ou inclinação da curva de calibração.

O limite de quantificação (LQ) é a menor concentração do analito que pode ser quantificado com um nível de precisão e exatidão aceitável. Na prática, corresponde normalmente ao padrão de calibração de menor concentração (excluindo o branco) (42). É calculado pela seguinte equação:

$$LQ = 10 \cdot \sigma_{\text{branco}} / S \quad (4)$$

5.4 Precisão / Repetitividade

O termo precisão é utilizado em circunstâncias específicas de medição. Ela pode ser expressa por meio da repetitividade de uma medida, considerando-se as mesmas condições de metodologia, instrumentação, observador e local. A repetitividade pode ser quantificada por meio do desvio padrão relativo.

O coeficiente de variação (CV, usualmente expresso em %), também conhecido como desvio padrão relativo (DPR), é calculado da seguinte forma:

$$C.V = DPR = DP/CMD \times 100$$

(5)

Sendo:

DP = desvio-padrão;

CMD = concentração média determinada.

5.5 Erro Relativo

Uma forma de avaliar a exatidão do método é por meio do cálculo do erro relativo (ER), expresso em percentagem por meio da expressão: (42)

$$ER = \frac{X_{lab} - X_v}{X_v} \cdot 100$$

(6)

Sendo:

X_{lab} = valor obtido experimentalmente ou média aritmética de valores obtidos;

X_v = valor aceito como verdadeiro (valor certificado do MRC).

6 INCERTEZA DA MEDIÇÃO

Toda a incerteza está sujeita a algum grau de variabilidade. Esta variabilidade pode vir de diferentes fontes, como: o instrumento de medição, o item medido, o ambiente, etc e representam a incerteza analítica da medida. A estimativa da incerteza considera todas as fontes de erros do procedimento analítico. Portanto, ao ser associada com uma medida analítica, permite um melhor entendimento do processo de medição. E torna-se uma parte essencial deste processo, pois facilita a inter-comparação de resultados obtidos por diferentes laboratórios e metodologias (45).

As fontes de incerteza consideradas neste trabalho foram: as pesagens da amostra e do Material de referência certificado (MRC) e balança utilizada; o MRC e a curva de calibração; também entram nos cálculos os números de replicatas das amostras, o número de vezes que cada padrão de calibração é analisado, o desvio padrão obtido no MRC e a concentração obtida da análise do MRC para cada elemento.

➤ Identificação das fontes de incerteza

Fontes de incerteza na espinha de peixe para determinação da incerteza padrão combinada na concentração do elemento (FIG.5):

FIGURA 5 - Diagrama de causa-efeito das fontes de incerteza associada à medição.

Onde:

C₀ = concentração na alíquota da amostra analisada = As influências dessa fonte são a curva de calibração e o número de medidas da alíquota – para obter o valor médio de concentração dessa alíquota. A curva de calibração, por sua vez, é influenciada pelo número de repetições de cada ponto da curva e o valor da concentração média dessa curva.

R = recuperação = As influências dessa fonte são a incerteza combinada (u_c) da balança utilizada na preparação do MRC (combinada por calibração da balança e sua repetibilidade); concentração do MRC (C_{MRC}); incerteza expandida do MRC (U_{MRC}); concentração observada na leitura da solução do MRC (C_{obs}); número de replicatas da solução do MRC e desvio padrão obtido da leitura das replicatas.

Ma = massa de amostra = A influência nessa fonte é incerteza combinada (u_c) da balança utilizada na preparação da amostra (combinada por calibração da balança e sua repetibilidade).

➤ Cálculo da Incerteza:

A estimativa de incerteza é comumente baseada no ISO GUM (45). Nela estão contempladas as incertezas de todas as componentes de padrão das medições, que são combinadas quadraticamente de forma a se obter a incerteza combinada (u_c) (eq.7).

$$u_c = \sqrt{\sum_{i=1}^n u(x_i)^2}$$

(7)

Onde:

u_c = incerteza combinada;

$u(x_i)$ = incerteza padrão.

A incerteza padrão $u(x_i)$ para cada entrada é avaliado pelos seguintes critérios: tipo A, que considera o desvio padrão da média de uma série de observações; tipo B, que considera todas as informações disponíveis, tais como as fontes externas, certificados de calibração, incerteza do fabricante e o julgamento baseado na experiência do especialista.

O resultado final de uma medição é expresso de forma a permitir um fator de abrangência associado ao nível de confiança escolhido, que é determinado a partir do

calculo de grau de liberdade efetivo (eq. 8) e seu correspondente fator de abrangência dado pela distribuição t-Student. Isso se faz necessário para garantir que a distribuição de uma pequena população amostral seja Gaussiana.

$$v_{eff} = \frac{u_c^4}{\sum_{i=1} \frac{u_i^4}{v_i}} \quad (8)$$

Onde:

V_{eff} = grau de liberdade efetivo;

u_c = incerteza combinada;

u_i = incerteza padrão;

v_i = grau de liberdade de cada incerteza padrão.

Um nível de confiança de 95,45% corresponde a um fator de abrangência de $k=2,00$ e um nível de confiança de 99,73% a um $k=3,00$. Portanto, a incerteza expandida (U) é calculada pela seguinte equação:

$$U = u_c k$$

Onde:

U = incerteza expandida;

u_c = incerteza combinada;

k = fator de abrangência.

Os resultados das medições foram expressos como a média das medidas seguidos pelos valores de suas incertezas expandidas, na forma: $\bar{y} \pm U$ (45).

7 FERRAMENTAS ESTATÍSTICAS UTILIZADAS NA AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS: QUIMIOMETRIA

Uma vez conclusa a validação do método, a parte final deste trabalho dedicou-se a avaliar a qualidade da metodologia proposta em amostras reais de óleos usados.

Fez-se uso de ferramentas estatísticas sequenciais, como a equação Estatísticas Stuargess e o teste de Kruskal-Wallis, com o intuito de avaliar e interpretar o grande número de amostras com múltiplas variáveis.

7.1 Equação de Sturges

No cálculo do número de classes, na maioria dos casos, é necessário definir arbitrariamente o número de CLASSES, ou categorias, que integram observações individuais da mesma ordem de grandeza, com que vamos elaborar a tabela de frequências (46).

Quando estamos a trabalhando com variáveis contínuas, um modo de resolver esta questão é recorrer à seguinte equação (fórmula de Sturges) para calcular o número de classes k :

$$k = I(\log_2 n) + 1 \quad (9)$$

Em que $\log_2$ é o logaritmo de base 2, n é o tamanho da amostra e I indica que o resultado deve ser arredondado ao número inteiro mais próximo.

Pode-se obter o número de classes k através de outra equação, talvez mais simples:

$$k = I\left(\frac{\log n}{\log 2}\right) + 1 \quad (10)$$

Neste caso, utilizam-se logarítmos de base 10. Se $n \geq 25$ é possível obter k através de $k = \sqrt{n}$ (46).

7.2 Teste não paramétrico de Kruskal Wallis

O Teste de KruskalWallis é utilizado quando se deseja testar a hipótese de que várias amostras têm a mesma distribuição (47).

O mesmo se baseia nos postos (*ranks*) das observações em cada grupo.

O teste de KruskalWallis é calculado pela equação:

$$H = \left[\frac{12}{N(N+1)} \right] \cdot \left[\frac{\sum R_1^2}{n_1} + \frac{\sum R_2^2}{n_2} + \frac{\sum R_3^2}{n_3} \right] - 3 \cdot (N + 1) \quad (5)$$

Onde: N é o número dados em todos os grupos, n é o número de sujeitos em cada grupo e $\sum R$ é a somatória dos postos em cada grupo.

7.3 Teste *a posteriori* de comparações múltiplas de médias (48)

Frequentemente, uma informação é apresentada na forma de probabilidade condicional.

Probabilidade de um evento *B*, sabendo qual será o resultado de um evento *A*.

Esse tipo de problema é tratado usando o Teorema de Bayes.

A estatística Bayesiana utiliza a experiência do pesquisador para atribuir probabilidades a um evento. Todas as informações que se sabe sobre um parâmetro a ser estimado são expressas através da distribuição *a priori*. Realizada uma amostragem, obtém-se a distribuição *a posteriori*.

O Teorema de Bayes relaciona as probabilidades de *A* e *B* com suas respectivas probabilidades condicionadas

$$P(A|B) = \frac{P(A)P(B|A)}{P(B)}, \text{ para } P(B) > 0 \quad (6)$$

Onde:

$P(A)$ e $P(B)$: probabilidades **a priori** de *A* e *B* ;

$P(B/A)$ e $P(A/B)$: probabilidades **a posteriori** de *B* condicional a *A* e de *A* condicional a *B* respectivamente.

- Probabilidade a priori:
Probabilidade dada sem conhecimento de qualquer outro evento.
Probabilidade de tirar um número par num dado: $1/2$.

- Probabilidade a posteriori:
É a probabilidade condicional que é atribuída quando um evento relevante é considerado.
Ao lançarmos um dado N vezes, teremos *a posteriori* que a distribuição dos valores tendem ao previsto *a priori*.

8 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A parte experimental foi desenvolvida no Instituto de Química - IQUSP (com a colaboração da Professora Cassiana Seimi Nomura) em conjunto com o plano de trabalho desenvolvido no Laboratório de Caracterização Química e Isotópica – IPEN.

Etapa1: Foram coletadas de 55 amostras em oficina de troca de óleo.

Etapa2: As amostras foram depositadas em papel de filtro (34 mm de diâmetro e 1,5 mm de largura) depois de realizado estudo de adsorção e avaliação da intensidade de sinal do equipamento em função do tipo de deposição.

Etapa3: Sequentemente realizou-se otimização dos parâmetros instrumentais, considerando o tipo de interação do laser, a energia do laser, tempo de atraso e diâmetro da área de interação do laser.

Etapa4: Validação da metodologia com a análise do material de referência certificado (MRC) de metais de desgaste, em óleo lubrificante (SRM 1084a) obtidos junto ao Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST, Gaithersburg, MD) (44) (vide certificados de análise dos padrões utilizados em anexo).

Etapa5: Cálculo da incerteza da medição da análise baseada no ISO GUM (45).

Etapa6: Uso de estatística multivariada para interpretação dos dados.

8.1 Instrumentação

O equipamento utilizado neste trabalho foi o J200 Tandem LA-LIBS da Applied Spectra (SP – Basil).

A **FIG. 6** exibe o equipamento utilizado neste trabalho.

FIGURA 6- LIBS modelo J200 Tandem (36)

8.1.1 Parâmetros de Performance (30):

- a. Laser: Q-switched, Nd: YAG.
- b. Taxa de repetição: 5 ns (FWHM) e uma variável de 1 a 20 Hz.
- c. Controle de Energia: monitoramento integrado de energia do laser.
- d. Pulso de energia do Laser: de 4,5 a 100 mJ/pulso
- e. Controle do diâmetro de laser (Laser Spot Size Control): 5 a 250 microns.
- f. Detector: Espectrometro CCD de seis canais sincronizados cobrindo a faixa espectral de 190 a 1040nm. Gerador de atraso de pulso (*pulse delay*) eletronicamente integrado para ajuste do portão de atraso (*gate delay*) de 50 nanossegundos a 1 ms com 25 nanossegundos na etapa de resolução.
- g. Densidade de Energia: $> 20 \text{ J/cm}^2$, fluência baseada no diâmetro do laser na faixa de 3 – 150 microns.
- h. Ablação no ponto alvo: o laser vermelho funciona como sensor de ajuste automático da altura da amostra que reconhece alterações morfológicas na superfície da mesma. Este recurso permite manter um foco preciso do laser , proporcionando fluência constante do laser e alcançando ablação consistente em todos os locais amostrados, independentemente de superfícies irregulares (FIG.7).

FIGURA 7 - Sensor de ajuste de altura do laser.

8.2 Amostragem

Amostras de óleo usadas foram coletadas (55 amostras) em oficina de troca de óleo, variando-se a quilometragem, a marca do carro e a marca do óleo, com o preenchimento de formulários contendo as informações necessárias à pesquisa.

As amostras foram etiquetadas com suas respectivas identificações em tubo Falcon de 15ml.

8.3 Preparação das amostras: Estudo do processo de deposição:

Foram utilizados papéis de filtro (34 mm de diâmetro e 1,5 mm de largura) comercialmente, disponíveis. Os papéis de filtro foram cortados e dispostos em suportes de tudo de ensaio de isopor para que o óleo não fosse depositado em nenhuma superfície abaixo do papel, como apresentado na **FIG. 8** abaixo:.

FIGURA 8 - Deposição das no papel utilizando suporte para tubos de ensaio de isopor.

8.3.1 Avaliação da adsorção:

Adsorção ativa: deposição do óleo no papel com a utilização da micropipeta.

Adsorção Passiva: com a pipeta de Pasteur, tocar levemente o papel de filtro.

O objetivo deste estudo foi à obtenção de uma deposição centrada e distribuição homogênea das amostras.

Foi avaliada a deposição de amostras em função do aglomerado de partículas, da heterogeneidade na superfície (com a utilização do microscópio) e peso constante (com a utilização da balança analítica de 5 casas).

O método de deposição ativa mostrou-se mais indicado para os objetivos desse trabalho.

9 RESULTADOS E DISCUSSÃO

9.1.1 Avaliação do melhor tipo de deposição

Após a avaliação física, na qual se optou pela deposição ativa, foi avaliado o melhor sinal em função no número de gotas e condição da mesma (in natuta / depois de seca). Na FIG. 9 podemos avaliar a intensidade de sinal em função de diferentes tipos de deposições:

FIGURA 9 - Intensidade de sinal(cps) em função de diferentes tipos de deposições.

Conforme observado na Figura 9 a melhor intensidade de sinal foi alcançada depositando-se 3 gotas de amostra secas (a secagem das amostras aumentou o fator de adsorção das mesmas), desta maneira, os óleos foram depositadas em substrato de papel gota a gota (total de 3 gotas), de modo que aproximadamente 0,02 g de óleo se espalhassem uniformemente sobre a superfície. As amostras foram colocadas para secar em estufa a uma temperatura de 30 graus por 30 minutos.

Podemos notar que não ocorre um aumento de sinal proporcional ao depósito de gotas, isso porque o LIBS interage até certa profundidade (pré-determinada), portanto uma maior quantidade de amostras não resulta em maior intensidade de sinal.

9.2 Comprimento de onda adequado

Faz-se necessário determinar o melhor comprimento de onda, aquele que possui maior intensidade de sinal para cada elemento, pois para o Cu por exemplo, para a técnica LIBS encontramos por volta de 25000, já para AAS de 3 a 4 comprimentos de onda, e para ICPOES aproximadamente 1000.

O software do equipamento utilizado neste trabalho tem catalogado na biblioteca, os comprimentos de onda mais sensíveis para cada elemento, cabe ao analista decidir qual o melhor comprimento de onda de acordo com a biblioteca do software ou pesquisa bibliográfica levando em consideração a matriz da amostra. As FIG. 10 – 15 mostram diferentes intensidades de sinal para o mesmo elemento em diferentes comprimentos de onda.

FIGURA 10 - Picos de Cu – 324,8nm e 327,4nm.

FIGURA 11 - Pico de Cr – 425,4nm.

FIGURA 12- Pico de Cr – 357,8nm.

FIGURA 13 - Pico de Mg 279,5nm.

FIGURA 14 - Pico de Mo 553,5nm.

FIGURA 15 - Pico de Mo 285,3nm.

9.3 Otimização dos parâmetros instrumentais

O desenvolvimento de um método multi elementar para análises via LIBS envolve a otimização de parâmetros, tais como, tempo de atraso e tempo de integração do detector, energia de pulso e número acumulado de pulsos de laser, melhor distância entre a lente e a amostra (esta afeta a fluência do laser, o tamanho da interação com o laser, o volume do plasma, a massa ablada, intensidades de emissão de linha, o sinal de background e a relação sinal-ruído) (49).

9.3.1 Estudo do sinal em função do tipo de ablação:

Analizamos os tipos de interação:

- **Varredura (Raster):** em que o laser realiza ablação em um caminho pré-determinado, observado na FIG.16.
- **Point-to-point:** laser realiza a ablação ponto a ponto, observado na FIG.17.

FIGURA 16 - Interação varredura

FIGURA 17 - Interação ponto-a-ponto

No caso das nossas amostras com a interação ponto-a-ponto a intensidade de sinal foi muito inferior comparada com a interação tipo varredura. Portanto para o experimento realizamos apenas interações do tipo varredura, alterando o número de pulsos para alcançar um equilíbrio entre a maior intensidade de sinal e menor ruído possível.

Realizou-se o estudo da intensidade do sinal em função do número de de pulsos com interação do tipo varredura (FIG.18).

FIGURA 18 - Estudo da variação da intensidade do sinal (cps) em função do número de pulsos.

Na FIG.18 podemos observar que para todos os elementos analisados a intensidade de sinal aumenta com o aumento do número de pulsos para as mesmas condições (energia do laser: 40 mJ; diâmetro da área de interação do laser: 35µm e tempo de atraso: 0,25µs).

9.3.2 Otimização da Energia do Laser

Dentre os fatores mais importantes que influenciam a luz emitida pelo plasma podemos destacar: temperatura, densidade das espécies emissoras e densidade eletrônica. A densidade das espécies emissoras de luz (por exemplo, átomos, molécula, ions, etc) dependem da massa total ablada pelo laser, da temperatura do plasma e do grau de excitação e / ou ionização do plasma. A quantidade vaporizada a partir da superfície, por sua vez, depende da absorção da radiação do laser incidente na superfície, que depende da fluência do laser incidente (energia) (50).

Fluência:

$$F = e / \pi r^2 \quad (7)$$

Onde: e = energia

Foi investigada a energia do laser em função da intensidade do sinal emitido em busca da melhor intensidade e precisão.

Foi regstrado na região de 390-650 nm a energias de laser de 20, 30, 40 e 50 mJ por energias de impulso. A variação de intensidade da linha com as energias do laser para o os elementos analisados é apresentado nas FIG. 19 e 20.

FIGURA 19 - Estudo da variação da intensidade de sinal (cps) em função da energia do laser(mJ) para os elementos Cu,Cr e Fe. Parâmetros fixos: Interação: raster – 3800 tiros; Tempo de atraso: 0,25 μ s; Diâmetro da área de interação do laser: 35 μ m.

FIGURA 20 - Estudo da variação da intensidade de sinal (cps) em função da Energia do Laser(mJ) para os elementos Pb,Mo e Mg. Parâmetros fixos: Interação: raster – 3800 tiros; Tempo de atraso: 0,25 μ s; Diâmetro da área de interação do laser: 35 μ m.

Foi observado que ocorre um aumento da intensidade da energia do laser de 20mJ a 50 mJ por impulso e o sinal LIBS mostra forte dependência linear com a energia do laser, o que é indicado pelo ajuste de mínimos quadrados $> 0,9$, indicando que a resposta do equipamento é linear.

Com as energias de laser mais elevadas, a taxa de aumento torna-se menor. A energia do laser superior gera plasma opticamente espesso e forte contínuo fundo. Isto mostra que pode haver uma região de saturação em maiores energias de impulso de laser. Notou-se durante o estudo que um pulso de 45mJ foi suficiente para obter uma intensidade de sinal elevada comparada as demais variações de energia, atendendo a todos os elementos investigados.

9.3.3 Otimização do Tempo de Atraso (Gate delay)

Quando um pulso de laser é focado em uma pequena área da amostra, com a alta temperatura o micro plasma é formado. A temperatura deste plasma é tão alta que parte da amostra é vaporizada e ionizada. Nos estágios iniciais de termalização do plasma, como os elétrons interagem e se recombinaem com íons, a energia será lançada em uma ampla faixa espectral, a partir do UV visível até próximo ao IR. Os estágios iniciais de plasma resultam em brilho e intensa emissão molecular que é levada ao sistema de detecção. Depois de um intervalo de tempo adequado, o plasma resfria ao ponto em que as emissões atômicas e iônicas podem ser observadas. Assim, o estudo sobre o tempo de atraso entre o pulso de laser e o início do sistema de aquisição é essencial (50).

Foi realizada uma série de medidas com a finalidade de determinar o melhor tempo de atraso, o pulso de laser e o início da aquisição de espectros de LIBS. Conforme esperado, os espectros de LIBS mostram uma dependência dramática ao tempo de atraso, como mostram as FIG. 21 e 22 abaixo.

FIGURA 21 - Estudo da variação do tempo de atraso (μ s), para os elementos Cu, Cr, Pb e Fe. Parâmetros fixos: Interação: raster – 3800 tiros; Diâmetro da área de interação do laser: 35 μ m; energia do laser: 45mJ.

FIGURA 22 - Estudo da variação do tempo de atraso (μs), para os elementos Mo e Mg. Parâmetros fixos: Interação: raster – 3800 tiros; Diâmetro da área de interação do laser: $35\mu\text{m}$; energia do laser: 45mJ.

Podemos observar que para todos os elementos a função intensidade de sinal *versus* tempo de atraso é inversamente proporcional, portanto quanto menor o tempo de atraso, maior a intensidade. Porém a utilização de tempo de atraso muito baixo gera muito ruído, o que gera perturbações nas linhas espectrais.

Foi determinado durante a experiência que um tempo de atraso de $0,25\mu\text{s}$ foi o suficiente para obter uma intensidade suficiente para atender aos elementos analisados.

9.3.4 Otimização do diâmetro da área de interação do laser (Spot Size)

A escolha das dimensões da área de interação do laser com o substrato é um fator preponderante na qualidade do ensaio uma vez que esta diretamente relacionada com a quantidade de material ablado. É importante notar que essa relação não pode ser alterada de forma aleatória, mas sim em conjunto com os fatores anteriormente estudados de forma a garantir simultaneamente o aumento da intensidade do sinal e a manutenção da qualidade do mesmo. Na FIG.23 podemos observar a variação da intensidade de sinal em função do diâmetro da área de interação do laser.

No equipamento utilizado neste trabalho a variação do diâmetro da cratera pode ser realizada na faixa de 35 até $140\mu\text{m}$.

FIGURA 23 - Estudo da variação da intensidade de sinal(cps) em função do diâmetro da cratera (μm). Parâmetros fixos: Interação: raster – 3800 tiros; Tempo de atraso: 0,25μs; energia do laser: 45mJ.

Podemos observar que para todos os elementos investigados a intensidade de sinal diminui com o aumento do diâmetro da cratera, isso porque o quanto menor a área de interação mais denso será o laser e portanto maior o sinal, por outro lado quanto maior a área de interação mais dissipada será a energia do laser e menos será a intensidade de sinal.

Determinou-se durante a experiência que um diâmetro da cratera de 35μm foi o suficiente para obter uma intensidade suficiente para todos os elementos analisados.

9.3.5 Resumo dos parâmetros otimizados

A **TAB. 3** Apresenta o resumo dos parâmetros otimizados e utilizados nas análises.

TABELA 3 - Resumo dos parâmetros otimizados.

Parâmetros	Optimização
Tipo de Interação	Raster — 3800 tiros
Energia do Laser	45 mJ
Tempo de Atraso	0,25 μs
Tamanho da cratera	35 m

9.4 Validação do método

9.4.1 Linearidade

No caso dos R^2 apresentados nas figuras 24 a 29 todos os valores estão acima de 0,99, isto significa que 99% da variável dependente consegue ser explicada pelos regressores presentes no modelo

FIGURA 24 - Curva analítica para Fe.

FIGURA 25 - Curva analítica para Pb.

FIGURA 26 - Curva analítica para Mg.

FIGURA 27 - Curva analítica para Mo.

FIGURA 28 - Curva analítica para Cr.

FIGURA 29 - Curva analítica para Cu.

9.4.2 Tendência/ Recuperação

A tendência pode ser expressa como recuperação analítica, apresentada na TAB.4:

TABELA 4 - Recuperação do padrão NIST SRM 1084a.

Elemento	Valor Observado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Valor Esperado* ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Recuperação (%)
Cu	102,5	100,0	102,5
Cr	99,3	98,3	101,0
Fe	93,8	98,9	94,8
Pb	99,8	101,1	98,7
Mo	102,3	100,3	101,9
Mg	101,5	99,5	102,0

* Valor certificado do MRC (NIST SRM 1084a).

9.4.3 Limite de Detecção e de Quantificação

No cálculo do LD e LQ, apresentado na **TAB.5**, utilizou-se a solução padrão de branco da Conostan (Anexo2: certificados de análises dos padrões utilizados).

TABELA 5 - Limite de detecção e de quantificação.

Elemento	Comprimento de Onda (nm)	Média da leitura dos Branco (cps)	Equação da Reta	LD ($\mu\text{g g}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Cr	425.4	2,17	$y = 1,3502x + 23,761$	4,82	16,1
Cu	324.8	3,22	$y = 1,4425x + 7,1079$	9,69	22,3
Pb	405.7	2,85	$y = 1,3248x + 17,157$	9,45	21,5
Fe	373.7	2,56	$y = 1,2995x - 4,6234$	5,9	19,7
Mo	553.5	3,94	$y = 4,0213x + 9,1017$	2,93	9,8
Mg	279.5	7,92	$y = 8,743x + 113,91$	2,72	9,05

9.4.4 Precisão / Repetitividade

As condições de repetitividade podem ser caracterizadas utilizando: mesmo procedimento de medição; mesmo observador; mesmo instrumento usado sob mesmas condições; mesmo local, e repetições no menor espaço de tempo possível (45). Apresentado na TAB.6.

TABELA 6 - Estudo do CV ou DPR, 10 repetições.

	Cr	Cu	Pb	Fe	Mo	Mg
Elemento	425.4 nm	324.8 nm	405.7 nm	373.7 nm	553.5 nm	279.5 nm
Leituras (cps)	660886	711167	132556	191829	2371528	3135299
	634411	678837	124203	206666	2483089	3577127
	715660	693144	135185	201511	2118923	3319312
	636318	772114	149730	211887	2660632	3929424
	629274	738573	147556	217757	2423140	3195473
	710349	628923	131289	215888	2221625	4063703
	706710	628066	148157	209063	2377011	4083020
	592601	785716	137334	226082	2589731	3641711
	683977	785716	125432	217354	2531582	4083020
	668311	768327	148299	224399	2436857	3986422
Média	663850	719058	137974	212244	2421412	3701451
Desvio						
Padrão	40844	60796	9829	10447	162486	379648
DPR (%)	6	8	7	5	7	10

9.4.5 Erro Relativo

A TAB. 7 apresenta o erro relativo do método.

TABELA 7 - Erro relativo da análise.

Elemento	Valor Obtido ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Valor Esperado* ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Erro Relativo (%)
Cu	102,5	100,0	2,50
Cr	99,3	98,3	1,02
Fe	93,8	98,9	5,15
Pb	99,8	101,1	1,28
Mo	102,3	100,3	1,99
Mg	101,5	99,5	2,01

*Valor certificado do MRC (NIST SRM 1084a).

Com relação à validação da metodologia de amostras, no teste de linearidade todos os valores dos coeficientes de determinação variaram de 0,9947 até 0,9993. No teste de repetitividade todos os resultados obtidos apresentaram desvios padrões relativos abaixo de 10 %. No teste de recuperação do padrão valores entre 94.8 e 102.5% e no teste de erro relativo entre 1.02 e 5.5%. A qualidade está compatível com outras técnicas consolidadas (10, 52, 53).

9.4.6 Comparação de análise se amostras LIBS x ICPOES

Para melhor validação da metodologia, realizamos a comparação da análise do padrão MRC (NIST SRM 1084a) pela técnica estabelecida de ICPOES, apresentada na TAB.8. A curva de calibração e o padrão foram preparados com diluição em solvente orgânico (querosene de aviação).

TABELA 8 - Comparação LIBS x ICPOES.

Elemento	Valor observado no LIBS ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Valor observado no ICPOES ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Valor Esperado* ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Cu	102,5 $\pm$ 7,2	100,5 $\pm$ 1,5	100,0 $\pm$ 1,9
Cr	99,3 $\pm$ 6,1	98,2 $\pm$ 1,2	98,3 $\pm$ 0,8
Fe	93,8 $\pm$ 6,7	99,0 $\pm$ 1,8	98,9 $\pm$ 1,4
Pb	99,8 $\pm$ 5,3	101,3 $\pm$ 0,8	101,1 $\pm$ 1,3
Mo	102,3 $\pm$ 8,8	100,1 $\pm$ 1,3	100,3 $\pm$ 1,4
Mg	101,5 $\pm$ 9,1	99,6 $\pm$ 1,5	99,5 $\pm$ 1,7

*Valor certificado do MRC (NIST SRM 1084a).

10 INCERTEZA DO MÉTODO (incerteza na medição)

Na TAB.9 podemos verificar a concentração das amostras analisadas.

Tabela 9 - Concentração dos metais em $\mu\text{g g}^{-1}$ (mediana) em função do ano de fabricação.

Ano	Cu	Cr	Pb	Fe	Mo	Mg
2013	10.9 $\pm$ 0.6	<LD	14.6 $\pm$ 3.5	22.4 $\pm$ 5.1	21.65 $\pm$ 0.7	12.6 $\pm$ 0.3
2012	10.5 $\pm$ 0.4	<LD	32.1 $\pm$ 26.7	39.7 $\pm$ 15.7	20.5 $\pm$ 1.29	11.4 $\pm$ 0.7
2011	11.3 $\pm$ 1.2	<LD	51.3 $\pm$ 30.7	58.3 $\pm$ 23.2	17.7 $\pm$ 3.9	10.3 $\pm$ 1.76
2010	13.4 $\pm$ 0.8	<LD	94.9 $\pm$ 25.5	107.7 $\pm$ 23.2	12.1 $\pm$ 3.2	9.6 $\pm$ 0.48
2007	13.8 $\pm$ 0.7	6.6 $\pm$ 0.7	74.5 $\pm$ 17.7	96.7 $\pm$ 29.5	10.1 $\pm$ 3.6	9.9 $\pm$ 0.89
2005	13.7 $\pm$ 1.2	8.5 $\pm$ 0.5	82.3 $\pm$ 17.9	123.5 $\pm$ 24.1	11.3 $\pm$ 3.6	9.8 $\pm$ 0.7
2003	16.7 $\pm$ 2.0	9.1 $\pm$ 0.7	104.7 $\pm$ 5.9	143.9 $\pm$ 33.1	10.3 $\pm$ 1.8	8.7 $\pm$ 0.6
2001	25.4 $\pm$ 6.8	20.7 $\pm$ 8.7	134.0 $\pm$ 35.9	144.3 $\pm$ 29.1	6.0 $\pm$ 3.0	7.2 $\pm$ 1.2
1999	22.8 $\pm$ 2.9	17.7 $\pm$ 5.6	140.7 $\pm$ 25.8	135.7 $\pm$ 28.4	9.3 $\pm$ 3.9	6.6 $\pm$ 0.4
1997	24.7 $\pm$ 9.5	19.9 $\pm$ 7.0	156.9 $\pm$ 47.7	163.4 $\pm$ 18.9	5.9 $\pm$ 2.2	6.0 $\pm$ 2.3
1995	22.4 $\pm$ 10.4	23.6 $\pm$ 14.9	149.4 $\pm$ 23.7	163.9 $\pm$ 25.7	7.9 $\pm$ 0.9	6.3 $\pm$ 0.6
1991	46.4 $\pm$ 13.0	51.1 $\pm$ 21.0	162.1 $\pm$ 30.3	231.4 $\pm$ 103.9	6.7 $\pm$ 1.2	7.1 $\pm$ 1.3
1990	56.9 $\pm$ 38.5	126.4 $\pm$ 102.9	176.2 $\pm$ 20.8	305.9 $\pm$ 55.1	6.4 $\pm$ 2.5	2.72 $\pm$ 2.1

OBS: Os dados foram transformado em LOG(X+10) para análise estatística.

10.1 Cálculos das incertezas

10.1.1 Incerteza associada

10.1.1.1 Curva analítica

O cálculo da incerteza associada da curva analítica foi calculada como se segue:

$$u(c_o) = \frac{S}{B_1} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_o - \bar{c})^2}{Q_{xx}}}$$

(8)

Onde:

S = desvio padrão;

B1 = inclinação da curva;

p = número de medidas para determinar C_o;

n = número de medidas para calibração;

C_o = concentração do analito;

Média C = media das concentrações da curva;

Q_{xx} = soma das concentrações

Os valores da incerteza associada da curva analítica são:

u(C₀) Mo = 1,538408 - para Mo com 12,5 ppm em nova curva (sem o ponto de 500 µg g⁻¹)

u(C₀) Pb = 5,35359 - para Pb com 41 ppm em nova curva (sem o ponto de 500 µg g⁻¹)

10.1.1.2 Balança

A incerteza associada com o peso inicial do papel de filtro (sem amostra) e final (com amostra) foi associada com o certificado de calibração da balança e sua repetibilidade demonstrada medindo o desvio padrão da balança obtido através de sucessivas medidas de verificação diária, o saldo resulta da soma destas duas variáveis que foram utilizadas como a incerteza das massas dada pela equação:

$$u(m) = \sqrt{(u_1)^2 + (u_2)^2} \quad (9)$$

$$u(m) = 0,00001$$

10.1.1.3 Recuperação do material de referencia certificado (mrc)

A incerteza associada à recuperação do método foi obtida com a leitura do material de referência combinado com sua incerteza informada no certificado do padrão.

Todos os cálculos do molibdênio são referentes à concentração igual a $12,5 \mu\text{g g}^{-1}$ em nova curva e os cálculos de chumbo são referentes a concentração igual a $41 \mu\text{g g}^{-1}$ em nova curva.

A. Cálculo da incerteza da solução do MRC

$$u_{sol} = C_{sol} \times \sqrt{\left(\frac{u_{MRC}}{C_{MRC}}\right)^2 + \left(\frac{u_{M_{MRC}}}{M_{MRC}}\right)^2} \quad (10)$$

Obs.: u_{MRC} e C_{MRC} são referentes ao elemento analisado

$$u_{M_{MRC}} \text{ e } u_{MRC} = 0,00001$$

$$u_{sol}(\text{Mo}) = 1,397$$

$$u_{sol}(\text{Pb}) = 1,287$$

B. Incerteza na recuperação

b.1. Calculando R_m

Apresentado na TAB. 9.

$$R_m = \frac{C_{obs}}{C_{MRC}} \quad (11)$$

Tabela 10 - Cálculo do R_m para Mo e Pb.

	Mo	Pb
$C_{obs} =$	102,300 $\mu\text{g g}^{-1}$	99,800 $\mu\text{g g}^{-1}$
$C_{MRC} =$	100,300 $\mu\text{g g}^{-1}$	101,100 $\mu\text{g g}^{-1}$
$R_m =$	1,02 $\mu\text{g g}^{-1}$	0,99 $\mu\text{g g}^{-1}$

b.2. Incerteza na recuperação (TAB.10)

$$u_{Rm} = R_m \times \sqrt{\left(\frac{u_{sol}}{C_{sol}}\right)^2 + \frac{S_{obs}^2}{n \times C_{obs}^2}} \quad (12)$$

Onde:

S_{obs} = desvio padrão dos resultados das análises replicatas do MRC

C_{obs} = concentração obtida da análise do MRC

n = número de replicatas

TABELA 11 - Incerteza da recuperação.

	Mo	Pb
$S_{obs} =$	0,07	0,07
$C_{obs} =$	102,3	99,8
$n =$	10	10
$u_{Rm} =$	0,0142809	0,0128347

10.1.2 Incerteza expandida

Cálculo da incerteza expandida:

$$U = u(\text{amostra}) \times 2$$

(13)

Onde:

$u(\text{amostra})$ = incerteza padrão combinada da amostra

$$U (\text{Mo}) = 12,5 \pm 3,1 \mu\text{g g}^{-1}$$

$$U (\text{Pb}) = 41,0 \pm 10,8 \mu\text{g g}^{-1}$$

10.1.3 Cálculo das incertezas expandidas e relativas

Primeiramente foi calculada a incerteza com a curva completa – 7 pontos com concentração de 12,5 a 500 $\mu\text{g g}^{-1}$. Para estes primeiros cálculos foram observados que, para todos esses elementos, conforme cresce a concentração – a incerteza diminui consideravelmente. Incertezas expandidas apresentado nas TAB. 12 e 15. Incertezas relativas apresentados nas tabelas 13-17 e seus respectivos gráficos nas FIG. 30-33.

TABELA 12 - Incerteza expandida com todos os pontos da curva.

Elemento	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Incerteza expandida (%)
Pb	15 a 176	92 a 8
Mo	6 a 21,5	130 a 36

Para o Mo:

TABELA 13 - Incertezas relativas para Mo com todos os pontos da curva.

Incertezas relativas	
$u(\text{Co})/\text{Co}$	0.309863126
$u(\text{Rec})/\text{Rec}$	0.014001672
$u(\text{ma})/\text{ma}$	0.000647573

Onde:

$u(\text{Co})/\text{Co}$ = incerteza relativa da alíquota analisada - relação com a curva de calibração.

$u(\text{Rec})/\text{Rec}$ = incerteza relativa da recuperação da análise do material de referência certificado.

$u(\text{ma})/\text{ma}$ = incerteza relativa da massa de amostra pesada – relação com a balança utilizada.

FIGURA 30 - Incertezas relativas para Mo com todos os pontos da curva.

Para o Pb:

TABELA 14 - Incertezas relativas para Pb com todos os pontos da curva.

Incertezas relativas	
$u(\text{Co})/\text{Co}$	0.164842548
$u(\text{Rec})/\text{Rec}$	0.013001892
$u(\text{ma})/\text{ma}$	0.000647573

FIGURA 31 - Incertezas relativas para Pb com todos os pontos da curva.

Em seguida, a extensão da curva foi reduzida para $100 \mu\text{g g}^{-1}$, com o objetivo de ajustar os pontos da análise, ou seja, foram retirados os dois últimos pontos (300 e $500 \mu\text{g g}^{-1}$). Então, obtivemos melhores incertezas totais. Mas manteve-se a mesma conclusão que ao aumentar a concentração diminui a incerteza.

TABELA 15 - Incerteza expandida após ajuste da curva.

Elemento	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Incerteza expandida (%)
Pb	15 a 176	82 a 7
Mo	6 a 21,5	54 a 14

Para a concentração de Pb = 176, os cálculos foram realizados com a curva até $300 \mu\text{g g}^{-1}$, ou seja foram retirados para esta concentração somente o último ponto de $500 \mu\text{g g}^{-1}$.

Nova curva para Mo:

TABELA 16 - Incertezas relativas para Mo com a nova curva.

Incertezas relativas	
$u(\text{Co})/\text{Co}$	0.123073
$u(\text{Rec})/\text{Rec}$	0.014002
$u(\text{ma})/\text{ma}$	0.000648

FIGURA 32 - Incertezas relativas para Mo com a nova curva.

Nova curva para o Pb:

TABELA 17 - Incertezas relativas para Pb com a nova curva.

Incertezas relativas	
$u(\text{Co})/\text{Co}$	0.164842548
$u(\text{Rec})/\text{Rec}$	0.013001892
$u(\text{ma})/\text{ma}$	0.000647573

FIGURA 33 - Incertezas relativas para Pb com a nova curva.

Com relação às incertezas relativas. Em todas as amostras analisadas, verificou-se que a maior contribuição foi sempre da alíquota analisada - ou seja, em relação à curva de calibração. As outras fontes contribuíram muito pouco para a incerteza expandida (final).

➤ **Calculo com as incertezas expandidas para todos os elementos analisados:**

TABELA 18 - Incerteza expandida calculada com todos os pontos da curva – 7 pontos de $12,5$ a $500 \mu\text{g g}^{-1}$.

Elemento	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Incerteza expandida (%)
Cr	6,6 – 126,4	227 - 7,5
Mg	3,9 - 12,4	279 - 87
Fe	23 - 305	24 - 4
Cu	10,9 - 56,9	103 - 21
Pb	15 – 176,2	92 - 8
Mo	6 - 21,5	130 - 36

Podemos notar que para estes primeiros cálculos, para todos esses elementos, conforme cresce a concentração – a incerteza diminui consideravelmente.

TABELA 19 - Incerteza expandida calculada reduzindo a curva para $100 \mu\text{g g}^{-1}$.

Elemento	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Incerteza expandida (%)
Cr	6,6 – 126,4	87 - 5,0
Mg	3,9 - 12,4	108 - 33
Fe	23 - 305	17 - 9
Cu	10,9 - 56,9	74 - 13
Pb	15 – 176,2	82 - 7
Mo	6 - 21,5	54 - 14

TABELA 20 - Incerteza expandida calculada para a concentração de Fe = 120 e $241 \mu\text{g g}^{-1}$ - com a curva até $300 \mu\text{g g}^{-1}$.

Elemento	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Incerteza expandida (%)
Fe	120; 241;	5,0 ; 3,4

Mesmo ajustando-se a curva manteve-se a mesma conclusão que ao aumentar a concentração diminui a incerteza. O cálculo da incerteza de medição nos permitiu ver os pontos a serem melhorados no procedimento analítico, no caso deste trabalho, com a melhor adequação da curva analítica, conseguimos um decréscimo no valor da incerteza expandida e isso pode vir a alterar a interpretação dos resultados finais.

11 ANÁLISE DE METAIS EM ÓLEOS LUBRIFICANTES USADOS

O método usado para múltiplas comparações está contido no teste não paramétrico de Kruskal-wallis. O Programa estatístico utilizado foi o Estatística 10.

11.1 Equação de Sturges

A equação de Sturges é uma ferramenta estatística que foi utilizada com a finalidade de cientificar a decisão da divisão da quilometragem em classes.

Foram analisadas um total de 55 amostras de óleo lubrificante usado de automóveis.

Os dados foram divididos em classes seguindo a equação de Sturges, que sugeriu classes com base nos valores de Km. Todavia, porque as duas últimas possuíam um n muito pequeno, juntou-se as duas, formando 6 classes, como observado na tabela 21.

TABELA 21 - Divisão das classes de acordo com a equação de Sturges.

		Min.	Máx.		
		Km	Km		
1	2	1	2	n	classes
>=	<	5540	36084	14	A
		36084	66628	9	B
		66628	97172	7	C
		97172	127716	7	D
		127716	158260	9	E
		158260	305498	9	F

11.2 Teste não paramétrico de Kruskal-wallis

Após a divisão das classes os dados foram submetidos ao teste não paramétrico de Kruskal Wallis onde as diferenças significativas entre as classes foram detectadas por meio do teste *a posteriori* de comparações múltiplas de médias (com $p < 0.05$) representando diferenças significativas entre as classes (podendo ser observado com os dados destacados em vermelho nas tabelas disponíveis em Apendice A). As figuras 34 – 39 são a representação gráfica em boxplot geradas á partir do teste não paramétrico de Kruskal-wallis.

FIGURA 34 - Comparação múltipla entre as classes para Cu.

FIGURA 35 - Comparação múltipla entre as classes para Cr.

FIGURA 36 - Comparação múltipla entre as classes para Pb.

FIGURA 37 - Comparação múltipla entre as classes para Fe.

FIGURA 38 - Comparação múltipla entre as classes para Mo.

FIGURA 39 - Comparação múltipla entre as classes para Mg.

Podemos observar uma tendência de aumento na concentração dos metais Cu, Cr, Pb, Fe bem como o declínio na concentração dos metais Mo e Mg. E em geral maior dispersão dos resultados na classe F.

As amostras de óleo usado apresentaram uma tendência de aumento na concentração dos metais Cu, Cr, Pb, Fe.

O aumento da concentração destes metais (Cu, Cr, Pb, Fe) estão diretamente relacionado com a qualidade e o desgaste das peças que constituem os motores, tais como,

cilindros, pistões, engrenagens, anéis, eixos, bomba de óleo, virabrequim, pontos de apoio, etc. Dessa forma, tais concentrações tendem a aumentar com o uso do óleo (53).

Alguns fatores contribuem para o aumento desse desgaste como, por exemplo, o tipo do percurso realizado pelo veículo, o modo como o motorista conduz o veículo, a presença de contaminantes (fuligem, poeira, água, ácidos, etc) presentes no lubrificante. A presença destes metais é influenciada pelos fatores: ano de fabricação e distância percorrida.

O declínio na concentração dos metais molibdênio e magnésio advém do fato de estes elementos serem adicionados aos óleos lubrificantes na forma de aditivos. Os aditivos sofrem degradação (que é o processo que reduz a capacidade do óleo cumprir suas funções) devido as diferentes condições que são submetidos dentro do motor, como, altas temperaturas, grandes velocidades, corrosão, contaminações, envelhecimento etc (53).

A quantidade de aditivos recomendada pelos fornecedores varia, em média, de 0,5 a 28% em volume (31).

Portanto durante o trabalho do motor, os aditivos (compostos por Mo e Mg) perderam suas características iniciais, e, em contrapartida, os metais Fe, Cu, Cr, Pb apareceram no óleo, originados do desgaste das ligas metálicas que compõem as peças do motor.

12 CONCLUSÕES

Podemos verificar a importância do cálculo de incerteza de medição, pois uma incerteza expandida final que decresce de 82% para 7 % altera a interpretação dos dados finais - então fica demonstrada a importância desse parâmetro na validação do método e o operador tem que estar atento. Em casos de rotina ou amostras desconhecidas é impossível o analista antever o que será medido, mas uma vez feita a medição, o compromisso com a qualidade, exige a criação de novos pontos. A seleção das faixas da curva reduzem substancialmente as incertezas do resultado.

Com relação ao uso do equipamento compacto x híbrido (montado em bancada) observamos as seguintes vantagens: mais barato, mais fácil de operar, todos os ajustes são automáticos, facilitando assim seu uso em análises de rotina. A qualidade das análises está compatível com outras técnicas consolidadas, podendo ser utilizado em ensaios que exijam maior precisão.

Trabalhos recentes (54, 55) realizaram análise de metais em óleos via LIBS, porém o procedimento utilizado neste trabalho além de simples, rápido, com pouca geração de resíduos é uma boa alternativa para realização de monitoramento de óleos lubrificantes, podendo ser utilizada por indústrias de diversos segmentos. Com o programa de monitoramento ao invés de realizar a troca do óleo depois de um tempo ou distância específica, o óleo pode ser testado através da metodologia proposta e assim utilizado por mais tempo, ficando a vida extra e poupando dinheiro. Podendo também ser utilizado como manutenção preventiva uma vez que podemos identificar quais peças precisam ser substituídas, evitando assim a quebra de máquinas.

Outrossim, a utilização da técnica de deposição em papel, também traz uma inovação tornando a preparação mais rápida, evitando o desgaste do equipamento (em função da introdução de solvente). Além disso, a geração de resíduo é praticamente nula seguindo, portanto, uma tendência mundial no que diz respeito à preservação do meio ambiente.

13 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. PETROBRAS. Disponível em: www.petrobras.com.br. Acessado em junho de 2013.
2. Resolução ANP Nº 125, de 30.7.1999 - DOU 2.8.1999 - REPUBLICADA DO BRASIL 30.9.1999 E 28.4.2000.
3. Resolução ANP Nº 129, DE 30.7.1999 - DOU 02.08.1999 - REPUBLICADA DOU 30.9.1999.
4. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP). Disponível em: <http://www.anp.gov.br>. Acessado em Janeiro de 2013.
5. ABNT NBR 14066 (ASTM D4628). Determinação de Cálcio, Magnésio e Zinco em óleos lubrificantes novos por Espectrometria de Absorção Atômica, Brasil, 2008.
6. ZMOZINSKI, A. V.; DE JESUS, A.; VALE MARIA, G. R.; ET AL. Determination of calcium, magnesium and zinc in lubricating oils by flame atomic absorption spectrometry using a three-component solution. **Talanta**, v. 83, p. 637-643, 2010.
7. RAPOSO, J. L. JR.; OLIVEIRA, S. R.; GOMES, N. J. A.; ET AL. Determination of silicon in lubricant oil by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry using least-square background correction and internal standardization . **Analytical letters**, v. 44, p. 2150-2161, 2011.
8. DE SOUZA, R. M., MELIANDE , A. L. S., SILVEIRA , C. L. P. DA, AUCÉLIO, R. Q. **Determination of Mo, Zn, Cd, Ti, Ni, V, Fe, Mn, Cr and Co in crude oil using inductively coupled plasma optical emission spectrometry and sample introduction as detergent less micro emulsions.** Departamento de Química da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ), 2006.
9. DE SOUZA, J. R.; DOS SANTOS, E. F.; DUYCK, C. B.; ET AL. Trace determination of vanadium and nickel in saudi-arabian petroleum and petroleum-products by micro emulsion icp-ms. **Spectrochimica, Acta part b-atomic spectroscopy**, V. 66, p. 356-361, 2011.
10. ZARARSIZ A; KIRMAZ R; ARIKAN P. Determination of wear metals in used lubricating oils by X-ray fluorescence spectrometry. **Nuclear instruments & methods in physics research section b-beam interactions with materials and atoms**, v. 108, p. 385-388, 1996.
11. DE SOUZA, R. M., MELIANDE , A. L. S., SILVEIRA , C. L. P. DA, AUCÉLIO, R. Q. The determination of trace metals in lubricating oils by atomic spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 62, p. 952–961, 2007.

12. COSTA, L. M.; FERREIRA, S. L. C.; NOGUEIRA, A. R. A.; NOBREGA, J. A.; Use of Factorial Design for Optimization of Microwave-Assisted Digestion of Lubricating Oil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Vol. 16, No. 6A, 1269-1274, 2005.
13. BRESSANI, F. A. **Desenvolvimento de procedimentos de digestão para óleos lubrificantes**. 2005. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de São Carlos.
14. JESUS, ALEXANDRE DE. **Desenvolvimento de método analítico para determinação de metais em biodiesel e óleo vegetal por espectrometria de absorção atômica com chama**. 2008. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
15. ALBUQUERQUE, O. P. A. L. **Lubrificação**, Editora Mc Graw-Hill do Brasil Ltda., São Paulo, 1973.
16. MOURA, C. R. S. **Lubrificantes e lubrificação**. Rio de Janeiro: LTD. 1975.
17. CREMEC – TEXACO. **Curso de lubrificação**. Belo Horizonte: IPUC, [S.D.].
18. PETROBRAS. **Lubrificantes: Fundamentos e Aplicações**. [S.L.]: Gerencial Industrial. 2005.
19. Supreme Lubrificantes. Análise de óleo. Disponível em: http://www.supremelub.com.br/espaco_lubrificacao/apostilas.aspx. Acessado em Março de 2013.
20. STEPINA, V.; VESELY, V. Lubricants and special fluids; Tribology series 23. **Elsevier**.1992.
21. TOTTEN, G. E.; WESTBROOK, S. R.; SHAH, R. J. **Fuels and lubricants handbook: Technology, Properties, Performance and testing**. ASTM Manual series, Glen Bunie, 2003.
22. NADKAR, R. A. **Modern Instrumental Methods of Elemental Analysis of Petroleum Products and Lubricants**. ASTM Publication, 1991.
23. WELZ, B.; SPERLING, M.; **Atomic Absorption Spectrometry – Third, Completely Revised Edition**, Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, 1999.
24. LIENEMANN, C. P.; DREYFUS, S.; PECHEYRAN, C. and DONARD, O. F. X. Trace Metal Analysis in Petroleum Products: Sample Introduction Evaluation in ICP-OES and Comparison with an ICP_MS Approach. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 62, p. 69-77, 2007.

25. BRECH, F & CROSS, L. Optical Microemission Stimulated by a Ruby MASER. **Appl. Spectrosc.**, v.16, p.59, 1962.
26. RUNGE, E. F.; MINCK, R. W. & BRYAN, F. R. Spectrochemical analysis using a pulsed laser source. **Spectrochim. Acta B**, v.20, p.733, 1964.
27. WINEFORDNER, J. D; GORNUSHKIN, I. B; CORRELL, T; GIBB, E; SMITH, B. W & OMENETTO, N. Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars: Special emphasis on laser induced breakdown spectrometry, LIBS, a future super star. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 19, p. 1061–83, 2004.
28. **Web of knolodge**. Disponível em: <https://isiknowledge.com>. Acessado em junho de 2013.
29. RUSSO, R. E. Laser-ablation. **Applied Spectroscopy**, Bound Brook, v. 49, p. A14-A28, 1995.
30. Training Handout. **Applied Spectra**. Fremont. 2010.
31. CREMERS, D. A.; RADZIEMSKI, L. J. **Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy**. Chichester: John Wiley & Sons, 2006).
32. Figura adaptada de < <http://www.appliedphotonics.co.uk>>. Acesso em 03/01/13.
33. HAHN, D. W.; OMENETTO, N. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part II: Review of Instrumental and Methodological Approaches to Material Analysis and Applications to Different Fields. **Applied Spectroscopy**, v.66, p. 247-419, 2012.
34. RUSSO, R. E; MAO, X. L; LIU, H. C; YOO, J. H.; MAO, S. S. Time-resolved plasma diagnostics and mass removal during single pulse laser ablation. **Appl. Phys**, p. S887-S894, 1999.
35. SIRVEN, J. B.; MAUCHIEN, P.; SALLÉ, B. Analytical optimization of some parameters of a Laser-Induced Breakdown Spectroscopy experiment. **Spectrochimica Acta Part B - Atomic Spectroscopy**, Oxford, v. 63, p. 1077-1084, 2008.
36. Site da Applied Spectra. Disponível em: <http://www.appliedspectra.com/index.html>. Acesso em 15/04/2013.
37. RUSSO, R. E.; MAO, X. L.; MAO, S. S. The physics of laser ablation in microchemical analysis. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 74, p. 70A-77A, 2002.

38. DOS SANTOS, D.; TARELHO, L. V. G.; ET AL. Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser (LIBS) - Fundamentos, aplicações e perspectivas. **Revista Analytica**, v. 24, p.72-81, 2006.
39. RUSSO, R. E.; MAO, X.; LIU, H.; GONZALEZ, J.; MAO, S. S. Laser ablation in analytical chemistry--a review. **Talanta**, London, v. 57, p. 425-451, 2002.
40. VADILLO, J. M.; ROMERO, J. M. F.; RODRÍGUEZ, C.; LASERNA, J. J. Effect of plasma shielding on laser ablation rate of pure metals at reduced pressure. **Surface and Interface Analysis**, New York, v. 27, p. 1009-1015, 1999.
41. SIRVEN, J. B.; MAUCHIEN, P.; SALLÉ, B. Analytical optimization of some parameters of a Laser-Induced Breakdown Spectroscopy experiment. *Spectrochimica Acta Part B - Atomic Spectroscopy*, Oxford, v. 63, p. 1077-1084. 2008.
42. DOQ-CGCRE – 008 - Orientação sobre validação de métodos analíticos, INMETRO, Revisão 04 – JUL/2011. – era 53
43. **Conostan**. Disponível em: <http://www.conostan.com/multi-element.aspx>. Acessado em Dez,2014.
44. **NIST**. Disponível em: <http://www.nist.gov/srm/>. Acessado em out,2014.
45. **Join Comitee for Guides in Metrology**. Evaluation of measurement data – guide to the expression. of uncertainty in measurement. s 1.; JCGM 100, 2008.
46. ESTEVES, E. **Introdução à Estatística Aplicada e Estatística Descritiva**. Departamento de Engenharia Alimentar, Instituto Superior de Engenharia da Universidade do Algarve, Campus da Penha, Portugal, 2009.
47. BARROS, M. V. G. & REIS, R. S. **Análise de dados em atividade física e saúde**. Londrina: Mediograf, 2003.
48. **Classificadores Baesianos**. Disponível em: <http://www.facom.ufu.br/~backes/pgc204/Aula05ClassificadoresBaesianos.pdf>. Acessado em fev de 2015.
49. LI, J.; LU, J.; LIN, Z.; GONG, S.; XIE, C.; CHANG, L.; YANG, L.; LI, P. Effects of experimental parameters on elemental analysis of coal by laser-induced breakdown spectroscopy. **Optics & Laser Technology**, Guildford, v. 41, p. 907-913, 2009.
50. GONDAL, M. A.; HUSSAIN, T.; YAMANI, Z. H.; BAIG, M. A. Detection of heavy metals in Arabian crude oil residue using laser induced breakdown spectroscopy. **Talanta**, v. 69, p. 1072–1078, 2006.

51. CHUI, Q. S. H e ZUCCHINI, R. R. Qualidade de medições em química analítica. estudo de caso: determinação de cádmio por espectrofotometria de absorção atômica com chama. **Química Nova**, Vol. 24, No. 3, p. 374-380, 2001.
52. GUILHEN, S. N.; PIRES, M. A. F.; E ETC. Validação de metodologia analítica para determinação de mercúrio total em amostras de urina por espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (CV-AAS). Estudo de caso. **Química Nova**, v. 33, p. 0100-4042, 2010.
53. SILVEIRA, E. L. C.; CALAND, L. B.; MOURA, C. V. R.; MOURA, E. M. Determinação de contaminantes em óleos lubrificantes usados e em esgotos contaminados por esses lubrificantes. **Química Nova**, v. 29, p. 1193-1197, 2006.
54. ZHENG, L.; CAO, F.; ET AL. On the performance of laser-induced breakdown spectroscopy for direct determination of trace metals in lubricating oils. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 99, Pages 1–8, 2014.
55. MARTINEZ, M.; LOBINSKI, R.; BOUYSSIERE, B.; ET AL. Determination of Ni and V in Crude Oil Samples Encapsulated in Zr Xerogels by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. **Energy Fuels**, 2015.

14 ANEXOS

ANEXO A: CERTIFICADO DE ANÁLISE DO MATERIAL DE REFERÊNCIA 1084A

National Institute of Standards & Technology

Certificate of Analysis Standard Reference Material 1084a

Wear-Metals in Lubricating Oil

This Standard Reference Material (SRM) is intended primarily for use in the calibration of apparatus and in the evaluation of methods used in the analysis of engine lubricating oils for metal content. SRM 1084a consists of a blend of fourteen constituent elements in a base oil (VB5167) at a nominal concentration of 100 µg/g.

A unit of this SRM consists of five 5-mL amber borosilicate ampoules each containing approximately 1.6 g of the oil blend. The certified values are given below and are based on a minimum sample size of 0.5 g.

Element	Certified Value ¹ µg/g	Methods Used	Element	Certified Value ¹ µg/g	Methods Used
Al	(104) ²	[a]	Ni	99.7 ± 1.6	b, [d]
Ag	101.4 ± 1.5	b, c	Pb	101.1 ± 1.3	b, [d]
Cr	98.3 ± 0.8	b, c	Sn	97.2 ± 2.6	b, [c]
Cu	100.0 ± 1.9	a, b	Ti	100.4 ± 3.8	b, [c]
Fe	98.9 ± 1.4	[a], b	V	95.9 ± 9.4	a, c
Mg	99.5 ± 1.7	[a], b	S	(1700) ²	[c]
Mo	100.3 ± 1.4	b, c	Si	(103) ²	[e]

Methods

a. Inductively Coupled Plasma (ICP)

b. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)

c. Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA)

d. Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS)

e. X-ray Fluorescence Spectrometry (XRF)

¹ The certified value was determined using the indicated method(s) with the method in brackets used for confirmation and to estimate the systematic error.

The uncertainty of the certified value is obtained from a 95% confidence interval plus an allowance for systematic error among the method(s) used.

² Value in parenthesis is not certified but provided for information only.

The material preparation was performed by P. Pei and Lin-Sien Lum of the NIST Ceramic Division.

Analyses for certification were performed in the Inorganic Analytical Research Division by E.S. Beary, R. Demiralp (guest scientist), M.S. Epstein, K.M. Garrity, K.E. Hehn, P.J. Paulsen, P.A. Pella, T.A. Rush, L.J. Wood, and R. Zeisler.

Certification analyses were coordinated through W.F. Koch of the Inorganic Analytical Research Division.

Statistical analysis was provided by S.B. Schiller of the Statistical Engineering Division.

The technical and support aspects involved in the preparation, certification, and issuance of this Standard Reference Material were coordinated through the Standard Reference Materials Program by T. E. Gills.

Gaithersburg, MD 20899
April 15, 1991

William P. Reed, Chief
Standard Reference Materials Program

(over)

ANEXO B: CERTIFICADO DE ANÁLISE DO PADRÃO DA CONOSTAM 500PPM

A division of SCP SCIENCE / Une division de SCP SCIENCE

Certificate of Analysis

1.0 DESCRIPTION: CONOSTAN Multi-Element Standard

S-21:500 ppm

Catalogue Number: **150-021-011 / 150-021-031**

Lot Number: **21419500**

Matrix: **Base Oil 75 cSt**

Expiration Date: **12 months from date of shipment**

2.0 CERTIFIED VALUES AND ASSOCIATED UNCERTAINTY:

Certified Concentrations, ppm (µg/g):

Ag	500±1	Al	500±1	B	500±2	Ba	500±1
Ca	500±1	Cd	500±1	Cr	500±1	Cu	500±1
Fe	500±2	Mg	500±1	Mn	500±1	Mo	500±1
Na	500±0.4	Ni	500±1	P	500±1	Pb	500±2
Si	500±1	Sn	500±1	Ti	500±0.3	V	500±1
Zn	500±1						

Method of analysis and traceability:

This standard was prepared by weight measurements originating from assayed element Concentrates. A precursor blend was verified by atomic emission or absorption spectroscopy. Element concentrations for this standard are based on the Concentrate assay* values and were prepared to within the uncertainty values listed above at the 95% Confidence Interval, as determined by weight measurements of blend components conducted on balances calibrated and verified with NIST traceable weights.

*Each element Concentrate was assayed by classical wet chemical methods. Precision of assay measurement is ±0.5 percent maximum, but typically ±0.3 percent, or less. Assay accuracy is within one percent of measured value, but typically much less, as determined by co-measurement of, and traceability to, NIST Standards, or Certified Analytical Reagent Grade Chemicals, if no suitable NIST standards exists.

3.0 REFERENCE VALUES:

None

4.0 APPROVAL AND DATE OF CERTIFICATION:

Certification Date: **March 22, 2011**

Certification Approval: *Ayman Wassef*

Ayman Wassef
Conostan Production Supervisor

ANEXO C: CERTIFICADO DE ANÁLISE DO BRANCO

A division of SCP SCIENCE / Une division de SCP SCIENCE

Certificate of Analysis

1.0 DESCRIPTION: **CONOSTAN Element Blank Oil, 20 Viscosity**
 Catalogue Number: **150-020-001 / 150-020-002 / 150-020-005**
 Lot Number: **44**
 Matrix: **N/A**
 Expiration Date: **12 months from date of shipment**

2.0 CERTIFIED VALUES AND ASSOCIATED UNCERTAINTY:Trace Element Concentrations, ppm ($\mu\text{g/g}$) :

Ag	<0.01	Al	<0.02	B	<0.02	Ba	<0.01
Be	<0.01	Bi	<0.02	Ca	<0.03	Cd	<0.01
Co	<0.02	Cr	<0.01	Cu	<0.01	Fe	<0.01
In	<0.03	K	<0.03	La	<0.01	Li	<0.03
Mg	<0.01	Mn	<0.01	Mo	<0.01	Na	<0.02
Ni	<0.01	P	<0.02	Pb	<0.01	Sb	<0.01
Sc	<0.01	Si	<0.01	Sn	<0.02	Sr	<0.01
Ti	<0.01	V	<0.01	W	<0.04	Y	<0.01
Zn	<0.01						

Method of analysis and traceability:

Trace element values were determined by atomic emission spectroscopy and are traceable to the applicable NIST 31 series Standard Reference Materials.

3.0 REFERENCE VALUES:

None

4.0 APPROVAL AND DATE OF CERTIFICATION:

Certification Date: January 25, 2011

Certification Approval:

Ayman Wassef
Conostan Production Supervisor

15 APÊNDICE

APÊNDICE A - Teste não paramétrico de Kruskal-wallis

Comparação múltipla classes para Cu.

Multiple Comparisons p values (2-tailed); Cu (Luana2_ POR CLASSE.sta) Independent (grouping) variable: CLASSE Kruskal-Wallis test: H (5, N= 55) =40.68344 p =.0000						
Depend.:	A	B	C	D	E	F
Cu	R:8.6071	R:19.889	R:32.000	R:38.714	R:36.556	R:46.278
A		1.000000	0.024133	0.000737	0.000666	0.000001
B	1.000000		1.000000	0.295760	0.409882	0.007133
C	0.024133	1.000000		1.000000	1.000000	1.000000
D	0.000737	0.295760	1.000000		1.000000	1.000000
E	0.000666	0.409882	1.000000	1.000000		1.000000
F	0.000001	0.007133	1.000000	1.000000	1.000000	

Comparação múltipla entre as classes para Cr.

Multiple Comparisons p values (2-tailed); Cr (Luana2_ POR CLASSE.sta) Independent (grouping) variable: CLASSE Kruskal-Wallis test: H (5, N= 55) =30.63199 p =.0000						
Depend.:	A	B	C	D	E	F
Cr	R:12.500	R:20.556	R:30.286	R:35.071	R:36.000	R:44.278
A		1.000000	0.247121	0.035073	0.008946	0.000052
B	1.000000		1.000000	1.000000	0.612819	0.025250
C	0.247121	1.000000		1.000000	1.000000	1.000000
D	0.035073	1.000000	1.000000		1.000000	1.000000
E	0.008946	0.612819	1.000000	1.000000		1.000000
F	0.000052	0.025250	1.000000	1.000000	1.000000	

Comparação múltipla entre as classes para Pb.

Multiple Comparisons p values (2-tailed); Pb (Luana2_ POR CLASSE.sta) Independent (grouping) variable: CLASSE Kruskal-Wallis test: H (5, N= 55) =42.96921 p =.0000						
Depend.:	A	B	C	D	E	F
Pb	R:8.5714	R:19.111	R:32.286	R:35.500	R:37.833	R:48.111
A		1.000000	0.020784	0.004234	0.000287	0.000000
B	1.000000		1.000000	0.635498	0.197619	0.001846
C	0.020784	1.000000		1.000000	1.000000	0.749746
D	0.004234	0.635498	1.000000		1.000000	1.000000
E	0.000287	0.197619	1.000000	1.000000		1.000000
F	0.000000	0.001846	0.749746	1.000000	1.000000	

Comparação múltipla entre as classes para Fe.

Multiple Comparisons p values (2-tailed); Fe (Luana2_ POR CLASSE.sta) Independent (grouping) variable: CLASSE Kruskal-Wallis test: H (5, N= 55) =41.05151 p =.0000						
Depend.:	A	B	C	D	E	F
Fe	R:8.7857	R:19.944	R:30.143	R:36.000	R:39.389	R:46.667
A		1.000000	0.059690	0.003644	0.000117	0.000000
B	1.000000		1.000000	0.701154	0.150515	0.006041
C	0.059690	1.000000		1.000000	1.000000	0.610441
D	0.003644	0.701154	1.000000		1.000000	1.000000
E	0.000117	0.150515	1.000000	1.000000		1.000000
F	0.000000	0.006041	0.610441	1.000000	1.000000	

Comparação múltipla entre as classes para Mo

Multiple Comparisons p values (2-tailed); Mo (Luana2_ POR CLASSE.sta) Independent (grouping) variable: CLASSE Kruskal-Wallis test: H (5, N= 55) =43.17299 p =.0000						
Depend.:	A	B	C	D	E	F
Mo	R:47.071	R:36.500	R:22.786	R:25.357	R:17.056	R:6.8889
A		1.000000	0.015867	0.051180	0.000174	0.000000
B	1.000000		1.000000	1.000000	0.150515	0.001324
C	0.015867	1.000000		1.000000	1.000000	0.734373
D	0.051180	1.000000	1.000000		1.000000	0.332545
E	0.000174	0.150515	1.000000	1.000000		1.000000
F	0.000000	0.001324	0.734373	0.332545	1.000000	

Comparação múltipla entre as classes para Mg.

Multiple Comparisons p values (2-tailed); Mg (Luana2_ POR CLASSE.sta) Independent (grouping) variable: CLASSE Kruskal-Wallis test: H (5, N= 55) =40.28670 p =.0000						
Depend.:	A	B	C	D	E	F
Mg	R:46.857	R:36.667	R:25.357	R:21.643	R:13.611	R:11.389
A		1.000000	0.058143	0.010112	0.000018	0.000003
B	1.000000		1.000000	0.941533	0.034009	0.012252
C	0.058143	1.000000		1.000000	1.000000	1.000000
D	0.010112	0.941533	1.000000		1.000000	1.000000
E	0.000018	0.034009	1.000000	1.000000		1.000000
F	0.000003	0.012252	1.000000	1.000000	1.000000	