Roseli Martins de Souza

**Determinação de elementos refratários em óleo lubrificante
usado e em óleo combustível por ICP OES após
emulsificação da amostra**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre em Química Analítica
pelo Programa de Pós-Graduação em Química da
PUC-Rio.

Orientador: Ricardo Queiroz Aucélio
Co-Orientadora: Carmem Lúcia Porto da Silveira

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2003

Roseli Martins de Souza

**Determinação de elementos refratários em óleo lubrificante
usado e em óleos combustíveis por ICP OES com
emulsificação da amostra**

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre em Química Analítica pelo
Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio.
Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Ricardo Queiroz Aucélio

Orientador

Departamento de Química - PUC-Rio

Profa. Carmem L. Porto da Silveira

Co-Orientadora

Departamento de Química - PUC-Rio

Profa. Roberta L. Ziolli

Departamento de Química - PUC-Rio

Prof. Norbert F. Miekeley

Departamento de Química - PUC-Rio

Prof. Adilson J. Curtius

Centro de Ciências Físicas e Matemáticas

Departamento de Química – UFSC

Prof. Ney Augusto Dumont

Coordenador Setorial de Pós-Graduação

do Centro Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 24 de fevereiro de 2003

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Roseli Martins de Souza

Graduou-se em Engenharia Química na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ) em 1995. Obteve o título de Tecnóloga em Cervejaria pelo Senai em 1996. Desenvolveu projeto na área de espessantes associativos para perfuração de poços de petróleo e, posteriormente, supervisão, controle de qualidade e implantação do programa de qualidade total em processos da indústria cervejeira.

Ficha Catalográfica

Souza, Roseli Martins de

Determinação de elementos refratários em óleo lubrificante usado e em óleo combustível por ICP OES após emulsificação da amostra / Roseli Martins de Souza; orientador: Ricardo Queiroz Aucélio; co-orientadora: Carmem Lúcia Porto da Silveira. – Rio de Janeiro : PUC, Departamento de Química, 2003.

[17], 130 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química.

Inclui referências bibliográficas.

1. Química – Teses. 2. ICP OES. 3. Óleo lubrificante. 4. Óleos combustíveis. 5. Elementos refratários. 6. Emulsões. I. Aucélio, Ricardo Queiroz. II. Silveira, Carmem Lúcia Porto da. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. IV. Título.

CDD: 540

Ao meu Deus, por tudo.

Ao meu pai, Pedro (In memorian) e à minha mãe, Odeth, pela incansável dedicação com minha formação e desenvolvimento.

Ao meu esposo, Marcos e à minha filha, Victória, pelo apoio, estímulo, confiança e compreensão à minha ausência.

Agradecimentos

Aos meus orientadores, Professores, Ricardo Queiroz Aucélio e Carmem L. Porto da Silveira pela orientação, estímulo e amizade durante a realização deste trabalho.

À CAPES e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

Ao professor Norbert Miekeley pelo apoio constante dado a este trabalho.

Ao técnico Maurício Dupim, pelo auxílio competente e dedicado nas análises, pela amizade, apoio e tranquilidade sempre presentes.

À aluna e amiga Bárbara que, durante sua iniciação científica, contribuiu de forma significativa para a agilidade deste trabalho.

Aos meus colegas e amigos da PUC-Rio, Rodrigo (salsicha), Rodrigo, Otávio, Álvaro, Cristiane, Renata e Cláudia pelo apoio e incentivo.

Aos professores do Departamento de Química da PUC-Rio, pela contribuição na minha formação acadêmica.

À Prof^a Estela, da UFRRJ, pelo incentivo e apoio.

À minha amiga Sandra, pelo apoio e pela amizade nos momentos difíceis.

À minha família, mamãe Odeth, padrasto José Carlos, esposo Marcos e minha pequena Victória, pelo carinho, incentivo, apoio e confiança.

Aos professores que participaram da Comissão Examinadora.

Aos funcionários do Departamento de Química da PUC-Rio.

Resumo

Souza, Roseli Martins. **Determinação de elementos refratários em óleo lubrificante usado e em óleo combustível por ICP OES após emulsificação da amostra.** Rio de Janeiro, 2003. 130p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O conhecimento da concentração dos elementos traço em óleo lubrificante usado é útil para a avaliação de desgastes de componentes específicos de motores. Em óleo combustível, este monitoramento permite avaliar a qualidade do combustível e prever o potencial das emissões de metais no meio ambiente. Neste trabalho, utilizou-se a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) para a determinação de elementos refratários em amostras de óleo. Desenvolveram-se metodologias para introdução dessas amostras orgânicas no ICP na forma de emulsões (com detergente e sem detergente). Diversos sistemas de nebulização de amostra foram testados, constatando flagrante vantagem do nebulizador do tipo Meinhard K3 acoplado a uma câmara de nebulização ciclônica. A deposição de carbono na extremidade superior do injetor e o sinal de fundo foram minimizados através da cuidadosa otimização da proporção das vazões de argônio e oxigênio no plasma. A otimização dos parâmetros experimentais e instrumentais permitiu a quantificação com curvas de calibração preparadas com padrões inorgânicos dos analitos em meio aquoso. Um padrão interno (Sc) foi usado para correção de efeitos da matriz de óleo lubrificante.

Para as emulsões com Triton X-100, limites de detecção ($LD-3\sigma/m$) na ordem de $ng\ g^{-1}$ foram calculados para os elementos Ni, Mo, Cr, V e Ti. A metodologia foi validada com materiais de referência certificados do NIST (SRM 1084a, 1085a, 1085b e 1634b) e amostras de óleo diesel enriquecidas com os analitos. Recuperações entre 90 e 107 % foram obtidas. O desempenho analítico do método, em termos de parâmetros de mérito, foi comparável ao de metodologias de ICP OES já estabelecidas (decomposição ácida da amostra ou diluição direta com solvente orgânico), porém constatou-se, para o método otimizado, clara vantagem em termos de praticidade.

Palavras-chave

ICP OES; óleo lubrificante ; óleos combustíveis; elementos refratários; emulsões.

Abstract

Souza, Roseli Martins. **Determination of refractory elements in used lubricating oil and in fuel oil by ICP OES with emulsified samples.** Rio de Janeiro, 2003. 130p. Masters degree Dissertation – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The quantification of trace elements in used lubricating oil is useful for evaluating wearing of specific components of engines. In fuel oil, such monitoring allows the evaluation of the fuel quality and its potential for metal emissions in the environment. In the present work, inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) was used for the determination of refractory elements in oil samples. Methodologies were developed aiming the introduction of such organic samples into the ICP as emulsions (with detergent and detergentless). Several nebulization systems were tested with clear advantage for the Meinhard K3 coupled with a cyclonic chamber. The carbon deposition on the injector tip as well as the plasma background was minimized through a careful optimization of the argon and oxygen flows into the plasma. The optimization of experimental parameters allowed quantification using the calibration curve prepared with analyte inorganic standards. An internal standard (Sc) was used for correction of matrix effects for lubricating oil samples.

For emulsions prepared with Triton X-100, limits of detection ($LD-3\sigma/m$) in the $ng\ g^{-1}$ range were calculated for Ni, Mo, Cr, V e Ti. The methodology was validated through the analysis of certified materials from NIST (SRM 1084a, 1085a e 1085b, 1634b) and with analyte spiked diesel oil. Good recoveries were achieved. The performance of the analytical method, in terms of parameters of merit, were comparable with those of established ICP OES methodologies (sample acid decomposition or sample direct dilution in an organic solvent), however, clear advantages in practical terms were found for this developed methodology.

Key-words

ICP OES; used lubricating oil; fuel oil; refractory elements; emulsions.

Sumário

1 Introdução	18
1.1 Importância da determinação de metais e metalóides nos derivados de petróleo	18
1.2 Características gerais e desempenho das metodologias analíticas espectrométricas para a determinação de metais traco em óleo lubrificante usado e óleo diesel	24
1.2.1 Espectrometria de absorção atômica	25
1.2.2 Espectrometria de Fluorescência Atômica Óptica e de Raios X	28
1.2.3 Espectrometria de Emissão Atômica	30
1.2.4 Espectrometria de Massas	33
2 Preparação de amostras de óleo lubrificante e diesel para introdução no ICP OES	37
2.1 Técnicas de preparação de amostras de combustíveis e óleos derivados de petróleo	37
2.1.1 Dissolução ácida da amostra pirolisada	38
2.1.2 Diluição direta em solventes orgânicos	38
2.1.3 Decomposição ácida da amostra	40
2.1.4 Emulsificação da amostra	42
2.2. Sistemas de Introdução de amostras	44
2.2.1 Nebulizador tipo Cross-Flow	45
2.2.2 Nebulizador Concêntrico	46
2.2.3 Camara de nebulização Scott-Fassel	48
2.2.4 Camara de nebulização Ciclônica	48
2.3 Objetivos	50
3 Materiais e métodos	51
3.1 Equipamentos	51
3.2 Reagentes, Soluções e Materiais	52

3.3 Procedimentos Gerais	53
3.3.1 Óleo Lubrificante	53
3.3.1.1 Emulsificação da amostra	53
3.3.1.2 Emulsificação da amostra sem detergente	55
3.3.1.3 Decomposição ácida da amostra em sistema de micro-ondas	55
3.3.1.4 Diluição direta da amostra	56
3.3.2 Óleo Diesel	57
3.3.2.1 Emulsificação da amostra	57
3.3.2.2 Emulsificação da amostra sem detergente	57
3.3.2.3 Diluição direta da amostra	58
4 Resultados e discussão	59
4.1 Caracterização das emulsões com detergente	59
4.2 Caracterização das emulsões sem detergente	65
4.3 Otimização dos parâmetros instrumentais	67
4.3.1 Interferências espectrais e escolha das linhas	67
4.3.2 Estudo de outros parâmetros instrumentais: Potência de fonte de excitação e altura da janela de observação, vazão do Ar carreador	69
4.3.3 Otimização da composição do gás carreador e auxiliar	72
4.4 Estudo de correlação de sinal entre as amostras de óleos e os padrões	78
4.4.1 Óleo Lubrificante	78
4.4.1.1 Estudo de correlação de sinais para as emulsões	78
4.4.2 Óleo Diesel	85
4.4.2.1 Estudo de correlação de sinais para as emulsões	85
4.5 Desempenho e validação das metodologias	89
4.5.1 Óleo Lubrificante	91
4.5.1.1 Emulsão com surfactante	91
4.5.1.2 Emulsão sem surfactante	100
4.5.2 Óleo Diesel	103
4.5.2.1 Emulsão com surfactante	103
4.5.2.2 Emulsão sem surfactante	106
4.6 Estudo comparativo de desempenho entre as metodologias propostas e as metodologias já estabelecidas para análise de óleos por	

ICP OES	110
4.6.1 Óleo Lubrificante	110
4.6.2 Óleo Diesel	117
5 Conclusões	122
6 Referências bibliográficas	124

Siglas

ET AAS – Espectrometria de emissão atômica com atomizador eletrotérmico

AAS – Espectrometria de absorção atômica

FAAS – Espectrometria de absorção atômica por chama

MIBK - Metil isobutil cetona

IPA – Álcool isopropílico

ET – Atomizador eletrotérmico

SPTF – Forno de plataforma de temperatura estabilizada

NIST – National Institute of Standards and Technology

HG AAS – Espectrometria de absorção atômica por geração de hidretos

SOAP – Programa para análise de óleos por espectrometria

ICP OES – Espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado

FRX – Fluorescência de raios X

RDE – Eletrodo de disco rotativo

RDE AES – Espectrometria de emissão atômica por eletrodo de disco rotativo

DCP – Plasma de corrente direta

ICP – Plasma indutivamente acoplado

BLH – Balanço lipofílico-hidrofílico

SDS – Dodecil sulfato de sódio

Lista de figuras

Figura 1: Nebulizador pneumático "Cross-Flow"	46
Figura 2: Nebulizador pneumático concêntrico do tipo Meinhard K3	47
Figura 3: Câmara de nebulização Scott-Fassel	48
Figura 4: Câmara de nebulização ciclônica	49
Figura 5: Curva da vazão de O ₂ para um rotâmetro	74
Figura 6: Otimização da vazão de O ₂ auxiliar para emulsão em sistema Meinhard K3/ câmara ciclônica/ O ₂ carreador = 10 em condições instrumentais otimizadas	75
Figura 7: Otimização da vazão de O ₂ carreador para emulsão em sistema Meinhard K3 / câmara ciclônica / O ₂ ótimo auxiliar = 50 em condições instrumentais otimizadas	76
Figura 8: Comparação de sinais obtidos para Ni, Mo, Cr, V e Ti (10 µg g ⁻¹) em óleo lubrificante base (5 % m/m) emulsificado com Triton X-100 (6 % m/m) em solução aquosa e em solução de Triton X-100 (6 % m/m) em nebulizador Meinhard K3 / câmara ciclônica. As barras indicam o desvio padrão para n = 3	79
Figura 9: Correlação de sinal entre emulsão de óleo (5 % m/m) e solução de Triton X-100 (6 % m/m) com sistema Meinhard K3 / câmara ciclônica em função da vazão de O ₂ carreador. Vazão de O ₂ auxiliar e condições instrumentais otimizadas	81
Figura 10: Correlação de sinal entre emulsão de óleo (5 % m/m) e solução de Triton X-100 (6 % m/m) com nebulizador micromist/ câmara ciclônica em função da vazão de O ₂ carreador. Vazão de O ₂ auxiliar e condições instrumentais otimizadas	82
Figura 11: Correlação de sinal entre emulsão de óleo (5 % m/m) e solução de Triton X-100 (6 % m/m) com nebulizador cross-flow/ câmara Scott-Fassel em função da vazão de O ₂ carreador. Vazão de O ₂ auxiliar e condições instrumentais otimizadas	83
Figura 12: Comparação de sinais obtidos para Ni, Mo, Cr, V e Ti (10 µg g ⁻¹) em emulsão sem surfactante de óleo lubrificante base (5 % m/m), em solução	

solução aquosa e em n-propanol (70 % m/m) em nebulizador Meinhard K3/ câmara ciclônica. As barras indicam o desvio padrão para n = 3 84

Figura 13: Comparação de sinais obtidos para Ni, Mo, Cr, V e Ti ($10 \mu\text{g g}^{-1}$) em óleo diesel emulsificado com Triton X-100, em solução aquosa e em solução de Triton X-100 (3 % m/m) em nebulizador Meinhard K3/ câmara ciclônica. As barras indicam o desvio padrão para n = 3 86

Figura 14: Comparação de sinais obtidos para Ni, Mo, Cr, V e Ti ($10 \mu\text{g g}^{-1}$) em emulsão sem surfactante de óleo diesel, em solução aquosa e em n-propanol (70 % m/m) em nebulizador Meinhard K3/ câmara ciclônica. As barras indicam o desvio padrão para n = 3 88

Figura 15: Curvas de calibração para n=3 Ni, Mo, Cr, V e Ti em óleo SAE 40 (5 % m/m) com padronização interna ($\text{Sc } 1,0 \mu\text{g g}^{-1}$) em nebulizador Meinhard K3/ câmara ciclônica em condições instrumentais otimizadas 93

Figura 16: Curvas de calibração para Ni, Mo, Cr, V e Ti (n = 3) em óleo base 1083 (5 % m/m) com padronização interna ($\text{Sc } 1,0 \mu\text{g g}^{-1}$) em nebulizador Meinhard K3/ câmara ciclônica 96

Figura 17: Curvas de calibração para Ni, Mo, Cr, V e Ti (n = 3) em Triton X-100 (6 % m/m) com padronização interna ($\text{Sc } 1,0 \mu\text{g g}^{-1}$) em nebulizador Meinhard K3/ câmara ciclônica 98

Figura 18: Curvas de calibração para Ni, Mo, Cr, V e Ti (n = 3) em solução n-propanol (70 % m/m) com padronização interna ($\text{Sc } 1,0 \mu\text{g g}^{-1}$) em nebulizador Meinhard K3/ câmara ciclônica 101

Figura 19: Curvas de calibração para Ni, Mo, Cr, V e Ti (n = 3) para óleo diesel (10 % m/m) em padrão Triton X-100 (3 % m/m) em nebulizador Meinhard K3/ câmara ciclônica 104

Figura 20: Curvas de calibração para Ni, Mo, Cr, V e Ti (n = 3) utilizando padrões preparados em n-propanol (60 % m/m) em nebulizador Meinhard K3 / câmara ciclônica 107

Lista de tabelas

Tabela 1: Relação entre resíduos de metal analisados em óleos lubrificantes usados e áreas de possíveis falhas de componentes do motor	23
Tabela 2: Sinal líquido médio dos analitos Ni, Mo, Cr, V e Ti ($10 \mu\text{g g}^{-1}$) com desvios padrão ($n = 3$) em diferentes proporções de óleo lubrificante emulsificado com Triton X-100 (6 % m/m) em nebulizador Meinhard K3 / câmara ciclônica	62
Tabela 3: Sinal líquido médio dos analitos Ni, Mo, Cr, V e Ti ($10 \mu\text{g g}^{-1}$) com desvios padrão ($n = 3$) em diferentes proporções de óleo lubrificante emulsificado com Triton X-100 (6 % m/m) em nebulizador micromist / câmara ciclônica	63
Tabela 4: Sinal líquido médio dos analitos Ni, Mo, Cr, V e Ti ($10 \mu\text{g g}^{-1}$) com desvios padrão ($n = 3$) em diferentes proporções de óleo lubrificante emulsificado com Triton X-100 (6 % m/m) em nebulizador cross-flow / câmara Scott-Fassel	63
Tabela 5: Sinal líquido médio dos analitos ($5,0 \mu\text{g g}^{-1}$) Ni, Mo, Cr, V e Ti com desvios padrão ($n = 3$) em emulsão de óleo diesel (15 % m/m) com Triton X-100 (3 % m/m) em nebulizador Meinhard K3 / câmara ciclônica	64
Tabela 6: Sinal líquido médio dos analitos Ni, Mo, Cr, V e Ti ($10 \mu\text{g g}^{-1}$) com desvios padrão ($n = 3$) em diferentes proporções de óleo lubrificante emulsificado com n-Propanol (70 % m/m) em nebulizador Meinhard K3 / câmara ciclônica	66
Tabela 7: Linhas analíticas selecionadas para Ni, Mo, Cr, V e Ti	69
Tabela 8: Condições instrumentais otimizadas para introdução de amostras de óleo diesel e lubrificante em ICP OES via emulsificação com detergente, emulsificação sem detergente e diluição direta com solvente orgânico	72
Tabela 9: Valores de LD, BEC, LQ e LQ* ($n = 10$) em ng g^{-1} para as curvas de calibração de emulsões de óleo SAE 40 (5 % m/m) com padronização interna. LQ* (limite de quantificação na amostra de óleo) = LQ multiplicado pelo fator de diluição de 20	94

Tabela 10: Valores médios de Recuperação em (%) e desvios padrão relativos ($n = 3$) das amostras de referência 1084a, 1085a e 1085b para o procedimento de emulsificação com Triton X-100 (6 % m/m) utilizando padrões inorgânicos preparados em emulsão de óleo SAE 40 (5 % m/m) 94

Tabela 11: Valores de LD, BEC, LQ e LQ* ($n = 10$) em ng g^{-1} para as curvas de calibração de emulsões de óleo base 1083 (5 % m/m) com padronização interna. LQ* (limite de quantificação na amostra de óleo) = LQ multiplicado pelo fator de diluição de 20 97

Tabela 12: Valores médios de Recuperação em (%) com desvios padrão relativos ($n = 3$) das amostras de referência 1084 a, 1085 a e 1085b para o procedimento de emulsificação do óleo base 1083 (5 % m/m) com adição aquosa do analito de $5,0 \mu\text{g g}^{-1}$ 97

Tabela 13: Valores de LD, BEC, LQ e LQ* ($n = 10$) em ng g^{-1} para as curvas de calibração preparadas em solução de Triton X-100 (6 % m/m) com padronização interna. LQ* (limite de quantificação da amostra de óleo) = LQ multiplicado pelo fator de diluição de 20 99

Tabela 14: Valores médios de Recuperação em (%) com desvios padrão relativos ($n = 3$) das amostras de referência 1084a, 1085a e 1085b para o procedimento de emulsificação com solução de Triton X-100 (6 % m/m) com adição aquosa do analito de $5,0 \mu\text{g g}^{-1}$ 99

Tabela 15: Valores de LD, BEC, LQ e LQ* ($n = 10$) em ng g^{-1} para o procedimento da emulsificação em padrão propanol com calibração externa e padronização interna. LQ* (limite de quantificação da amostra de óleo) = LQ multiplicado pelo fator de diluição de 20 102

Tabela 16: Valores médios de Recuperação em (%) com desvios padrão relativos ($n = 3$) das amostras de referência 1084a, 1085a e 1085b para o procedimento de emulsificação com padrão n-propanol (70 % m/m) com adição aquosa do analito de $5,0 \mu\text{g g}^{-1}$ 102

Tabela 17: Valores de LD, BEC, LQ e LQ* ($n = 10$) em ng g^{-1} para as curvas de calibração preparadas em solução de Triton X-100 (3 % m/m). LQ* (limite de quantificação da amostra de óleo diesel) = LQ multiplicado pelo fator de diluição de 10 105

Tabela 18: Valores médios de Recuperação em (%) com desvios padrão

relativos ($n = 3$) das amostras de referência 1634b e diesel padrão com adição de padrão orgânico para o procedimento de emulsificação com detergente 105

Tabela 19: Valores de LD, BEC, LQ e LQ* ($n = 10$) em ng g^{-1} para as curvas de calibração preparadas em solução aquosa de propanol (60 % m/m). LQ* (limite de quantificação da amostra de óleo diesel) = LQ multiplicado pelo fator de diluição de 10 108

Tabela 20: Valores médios de recuperação em (%) com desvios padrão relativos ($n = 3$) da amostra de diesel padrão com adição de padrão orgânico para o procedimento de emulsificação sem detergente 108

Tabela 21: Valores de LD, BEC, LQ e LQ* ($n = 10$) em ng g^{-1} para óleo lubrificante a partir das curvas de calibração em SRM 1083/ querosene 0,5/9,5. LQ* (limite de quantificação da amostra de óleo) = LQ multiplicado pelo fator de diluição de 20 112

Tabela 22: Valores médios de Recuperação em (%) e desvios padrão relativos ($n = 3$) das amostras de referência 1084a, 1085a e 1085b para o procedimento da diluição direta com óleo lubrificante em querosene 0,5:9,5 112

Tabela 23: Valores de LD, BEC, LQ e LQ* ($n = 10$) e R^2 , em ng g^{-1} obtidos a partir de curvas de calibração preparadas com padrões aquosos para o procedimento da decomposição ácida. LQ* (limite de quantificação da amostra de óleo) = LQ multiplicado pelo fator de diluição de 50 113

Tabela 24: Valores médios de Recuperação em (%) e desvios padrão relativos ($n = 3$) das amostras de referência 1084a, 1085a e 1085b para o procedimento da decomposição ácida 113

Tabela 25: Valores comparativos de LD, BEC, LQ e LQ* ($n = 10$) e R^2 , em ng g^{-1} a partir das curvas de calibração entre os métodos de emulsificação, decomposição ácida e diluição direta do óleo lubrificante para o Níquel 114

Tabela 26: Valores comparativos de LD, BEC, LQ e LQ* ($n = 10$) e R^2 , em ng g^{-1} a partir das curvas de calibração entre os métodos de emulsificação, decomposição ácida e diluição direta do óleo lubrificante para o Molibdênio 114

Tabela 27: Valores comparativos de LD, BEC, LQ e LQ* ($n = 10$) e R^2 , em

ng g⁻¹ a partir das curvas de calibração entre os métodos de emulsificação, decomposição ácida e diluição direta do óleo lubrificante para o Cromo 115

Tabela 28: Valores comparativos de LD, BEC, LQ e LQ* (n =10) e R², em ng g⁻¹ a partir das curvas de calibração entre os métodos de emulsificação, decomposição ácida e diluição direta do óleo lubrificante para o Vanádio 115

Tabela 29: Valores comparativos de LD, BEC, LQ e LQ* (n =10) e R², em ng g⁻¹ a partir das curvas de calibração entre os métodos de emulsificação, decomposição ácida e diluição direta do óleo lubrificante para o Titânio 116

Tabela 30: Valores de LD, BEC, LQ e LQ* (n = 10) e R², em ng g⁻¹ a partir das curvas de calibração em querosene 80 % v/v (primeira linha) e xileno 90 % v/v (segunda linha) respectivamente. LQ* (limite de quantificação da amostra de óleo diesel) = LQ multiplicado pelo fator de diluição de 10 117

Tabela 31: Valores médios de recuperação em (%) e desvios padrão relativos (n = 3) das amostras de referência 1634b e diesel padrão com adição de padrão do óleo diesel para o Níquel 118

Tabela 32: Valores médios de recuperação em (%) e desvios padrão relativos (n = 3) das amostras de referência 1634b e diesel padrão com adição de padrão do óleo diesel para o Molibdênio 119

Tabela 33: Valores médios de recuperação em (%) e desvios padrão relativos (n = 3) das amostras de referência 1634b e diesel padrão com adição de padrão do óleo diesel para o Cromo 119

Tabela 34: Valores médios de recuperação em (%) e desvios padrão relativos (n = 3) das amostras de referência 1634b e diesel padrão com adição de padrão do óleo diesel para o Vanádio 119

Tabela 35: Valores médios de recuperação em (%) e desvios padrão relativos (n = 3) das amostras de referência 1634b e diesel padrão com adição de padrão do óleo diesel para o Titânio 120