

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CÂMPUS MEDIANEIRA**

ANA CAROLINA CORRÊA KUSBIAK

**PREPARO DE AMOSTRA EMPREGANDO MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO
DISPERSIVA EM FASE REVERSA EM MICROTUBOS PARA DETERMINAÇÃO
DE LÍTIO EM GRAXAS LUBRIFICANTES**

**MEDIANEIRA
2021**

ANA CAROLINA CORRÊA KUSBIAK

**PREPARO DE AMOSTRA EMPREGANDO MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO
DISPERSIVA EM FASE REVERSA EM MICROTUBOS PARA DETERMINAÇÃO
DE LÍTIO EM GRAXAS LUBRIFICANTES**

**Sample preparation using reverse phase dispersive liquid-liquid
microextraction in microtubes for the determination of lithium in lubricant
greases**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Tecnologias Ambientais, do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – Câmpus Medianeira.

Discente: Ana Carolina Corrêa Kusbiak
Orientador: Eder Lisandro de Moraes Flores
Co-orientador: Oldair Donizete Leite

**MEDIANEIRA
2021**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite que outros remixem, adaptem e criem a partir do trabalho para fins não comerciais, desde que atribuam o devido crédito e que licenciem as novas criações sob termos idênticos.

Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



ANA CAROLINA CORREA KUSBIAK

PREPARO DE AMOSTRA EMPREGANDO MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DISPERSIVA EM FASE REVERSA EM MICROTUBOS PARA DETERMINAÇÃO DE LÍTIO EM GRAXAS LUBRIFICANTES

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Tecnologias Ambientais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Tecnologias Ambientais.

Data de aprovação: 11 de Agosto de 2021

Prof Eder Lisandro De Moraes Flores, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.a Daneysa Lahis Kalschne, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Fernando Reinoldo Scremin, Doutorado - Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 13/08/2021.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me acompanhar em cada jornada. Aos meus pais por todo apoio e incentivo, e aos meus amigos que contribuíram e agregaram de alguma forma com suas experiências.

À universidade Tecnológica Federal do Paraná e ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais por ofertar as suas dependências para a execução e construção de um bem maior.

Ao meu orientador Éder Lisandro de Moraes Flores por todo apoio, paciência e orientação na caminhada para elaboração desse projeto.

A CEANMED – Central Analítica Multiusuário da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Medianeira, Paraná, Brasil, pelos ensaios realizados.

RESUMO

O lítio é um metal que vem sendo empregado em diversos ramos da tecnologia, dada a sua múltipla aplicabilidade. Extraído do hidróxido de lítio, o lítio da graxa lubrificante automotiva é um dos derivados desse elemento. O controle de qualidade dessa graxa é uma importante etapa para assegurar a sua funcionalidade. No presente trabalho foi avaliado o emprego de uma metodologia sustentável Microextração Líquido-Líquido Dispersiva de Fase Reversa - RP-DLLME, utilizando a miniaturização com microtubos para a determinação de lítio em marcas distintas de graxas lubrificantes automotivas. O estudo tem o objetivo de inserir uma metodologia ambientalmente viável na análise de graxa lubrificante, contribuindo para o monitoramento do controle de qualidade e prolongando a sua vida útil. Inicialmente foram testados o volume de massa da amostra suficiente para a recuperação, os solventes propanol e isopropanol como dispersores, a concentração do solvente extrator ácido nítrico - HNO_3 (0,0, 0,25; 0,50; 1,00; 2,00; 3,00; 4,00 e 5,00 mol L^{-1}) e a proporção de isopropanol na junção dos solventes (50:50; 60:40; 70:30 e 80:20 (v/v)), bem como o volume da solução dispersora/extratora de solventes inserido (250; 500; 700 μL). Foram testados também a temperatura em banho maria (60; 65; 70 e 75 $^\circ\text{C}$) e o tempo de centrifugação (5; 10 e 15 min). A leitura das amostras foi realizada por meio de espectrometria de emissão atômica com chama, com o auxílio de soluções de referência aquosas preparados a partir de padrão de 1000 μL . Esse estudo evidenciou que a metodologia empregada RP-DLLME miniaturizada é favorável ao analito e as condições estabelecidas, visto que trouxe bons resultados de recuperação em pouca demanda de tempo e reagentes, apresentando recuperações de 89 a 101%. A técnica que já é considerada sustentável, foi miniaturizada respeitando os parâmetros da química analítica verde. Ao findar dos testes, foram analisadas sete marcas distintas de graxa de lítio, aplicando a técnica.

Palavras-chaves: Pegmatita, lubrificante, oxidação, sustentabilidade.

ABSTRACT

Lithium is a metal that has been used in several branches of technology, given its multiple applicability. Extracted from lithium hydroxide, lithium in automotive lubricating grease is one of the derivatives of this element. Quality control of this grease is an important step to ensure its functionality. In the present work, the use of a sustainable Reverse Phase Liquid-Liquid microextraction - RP-DLLME methodology was evaluated, using miniaturization with microtubes for the determination of lithium in different brands of automotive lubricating greases. The study aims to introduce an environmentally viable methodology in the analysis of lubricating grease, contributing to the monitoring of quality control and prolonging its useful life. Initially, the volume of sample mass sufficient for recovery, the solvents propanol and isopropanol as dispersers, the concentration of the extracting solvent HNO_3 (0.0, 0.25; 0.50; 1.00; 2.00; 3.00, 4.00 mol L⁻¹) and the proportion of isopropanol at the junction of the solvents (50:50; 60:40; 70:30 and 80:20 (v/v)), as well as the volume of the dispersing/extracting solvent solution inserted (250; 500 and 750 μL). The temperature in a water bath (60, 65, 70 and 75 °C) and the centrifugation time (5, 10 and 15 min) were also tested. The reading of the samples was carried out using flame atomic emission spectrometry, with the aid of aqueous reference solutions prepared from a 1000 μL

standard. This study showed that the miniaturized RP-DLLME methodology used is favorable to the analyte and the established conditions, as it brought good recovery results with little demand for time and reagents, showing recoveries of 89 to 101%. The technique, which is already considered sustainable, was miniaturized respecting the parameters of green analytical chemistry. At the end of the tests, seven different brands of lithium grease were analyzed, applying the technique.

Keywords: Pegmatite, lubricant, oxidation, sustainability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Panorama setorial da utilização do carbonato e de hidróxido de lítio.....	15
Figura 2. Distribuição setorial de consumo de lítio no Brasil em 2011.	18
Figura 3. Técnica de microextração líquido-líquido dispersiva.	23
Figura 4. Etapa do procediemtno RP-DLLME com graxa de lítio sob aquecimento em banho maria.	31
Figura 5. Técnica de microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa aplicada a determinação de lítio em graxa lubrificante automotiva.	33
Figura 6. Ensaios de recuperação para avaliar a determinação do solvente dispersor.	35
Figura 7. Ensaios de recuperação para avaliar a determinação da proporção do solvente dispersor.	36
Figura 8. Ensaios de recuperação na determinação da molaridade utilizada no teste para definir a melhor concentração da solução HNO ₃ da mistura de solventes.	38
Figura 9. Ensaios de recuperação para a determinação do volume da mistura dispersor/extrator.	39
Figura 10. Ensaios de recuperação na determinação do tempo de centrifugação utilizado na separação da fase extratora.	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros instrumentais do equipamento de absorção atômica.....	32
Tabela 2. Recuperação do lítio através do preparo de amostra pelo método oficial por calcinação e pelo método RP-DLLME.....	43
Tabela 3. Condições aplicadas ao preparo de amostra para determinação de lítio em graxa lubrificante automotiva pelo método RP-DLLME para posterior leitura em absorção atômica.....	44

LISTA DE ABREVIATURAS

AAS	Espectrometria de Absorção Atômica, do inglês, Atomic Absorption Spectroscopy
ABNT	Associação Brasileira das Normas Técnicas
ABIQUIM	Associação Brasileira da Indústria Química
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	American Society for Testing and Materials
CBL	Companhia Brasileira de Lítio
CBTN	Companhia Brasileira de Tecnologia Nuclear
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CNEN	Comissão Nacional de Energia Nuclear
DLLME	Microextração Líquido-Líquido Dispersiva, do inglês Dispersive Liquid-Liquid Extraction
EPA	Environmental Protection Agency
FISPQ	Ficha de Segurança de Produtos Químicos
HNO ₃	Ácido Nítrico
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
IDM	Instituto do Desenvolvimento da Mineração
LD	Limite de detecção
LLME	Extração Líquido-Líquido, do inglês, Liquid-Liquid Extraction
LQ	Limite de quantificação
MMA	Ministério do Meio Ambiente
NBR	Norma Brasileira
RP-DLLME	Microextração Líquido-Líquido Dispersive de Fase Reversa, do inglês, Reversed-Phase Dispersive Liquid-Liquid Microextraction
USAM	Usina Santo Amaro

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVO	14
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1	Lítio	15
3.1.1	Hidróxido de lítio	16
3.1.2	Graxa de Lítio	16
3.1.3	Produção nacional de Lítio	17
3.1.4	Contaminação por lítio	19
3.2	Métodos de preparo de amostra	20
3.2.1	Método analítico oficial	20
3.2.2	Método de Microextração Líquido-Líquido Dispersiva - DLLME	22
3.2.3	Microextração Líquido-Líquido Dispersiva de Fase Reversa - RP-DLLME.....	23
3.2.4	Espectrometria de absorção atômica	24
3.3	Química analítica verde	25
3.3.1	Miniaturização no preparo de amostra como estratégia para química verde..	26
4	MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1	Amostras, reagentes e instrumentação	28
4.1.1	Graxas lubrificantes de lítio.....	28
4.1.2	Equipamentos e materias utilizados	28
4.1.3	Solução HNO ₃ 0,5% (v/v)	29
4.1.4	Padrões de calibração	29
4.2	Procedimento metodológicos	29
4.2.1	Determinação da massa	29
4.2.2	Concentração do solvente extrator	30
4.2.3	Determinação e concentração do solvente dispersor	30
4.2.4	Determinação do tempo e temperatura do banho maria	30
4.2.5	Determinação do volume da mistura extrator-dispersor	31
4.2.6	Determinação do tempo de centrifugação	31
4.2.7	Parâmetros do espectrofotômetro de absorção atômica	32
4.3	Procedimento RP-DLLME utilizado para determinação de lítio em graxa lubrificante automotiva	32
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
5.1	Parâmetros estabelecidos para análise	34
5.1.1	Resultados obtidos através do método oficial por calcinação.....	34
5.1.2	Determinação do solvente dispersor	34
5.1.3	Determinação da proporção de Isopropanol da fase extratora	36
5.1.4	Determinação da concentração do solvente extrator.....	37
5.1.5	Determinação do volume da mistura de solventes	39
5.1.6	Determinação da temperatura e tempo do banho maria	40
5.1.7	Determinação do tempo de centrifugação	41
5.1.8	Determinação da curva de calibração do AAS	42
5.2	Validação do método RP-DLLME para determinação de lítio em graxa lubrificante automotiva	42
5.2.1	Resultados de recuperação entre o método oficial e RP-DLLME.....	42
5.2.2	Curva de calibração e faixa linear.....	43
5.2.3	Limites de detecção e quantificação	44
5.3	Condições para aplicação de RP-DLLME em graxa lubrificante de lítio ...44	

6	CONCLUSÕES.....	45
7	REFERÊNCIAS.....	46

1 INTRODUÇÃO

Para prolongar a vida útil de equipamentos industriais e automóveis, a graxa lubrificante que é um expessante semissólido, surge para minimizar imprecisões em rolamentos e diminuir o atrito e desgaste entre as peças móveis. As formulações de graxas no mercado permitem que estas sejam fabricadas de acordo com cada necessidade específica de aplicação (LIMA, 2009). O lítio é um metal estratégico muito utilizado na graxa lubrificante, sua aplicação na atualidade vai desde a utilização em pastas cerâmicas e vidreiras até à tecnologia mais avançada em termos de armazenagem de energia, passando pela fabricação de lubrificantes, produção farmacêutica, ar-condicionado, e ainda na produção de ligas leves para utilização na indústria aeroespacial (MARTINS *et al*, 2011).

Com o uso da graxa de lítio em larga escala, ocorrem os desgastes da graxa, a oxidação que ocorre entre as peças e equipamentos provoca a deterioração da mesma com o decorrer do tempo dificultando a lubrificação, desta forma faz-se necessário o controle prévio e monitoramento de qualidade da mesma. (MOREIRA *et al*, 2017). Em geral, as graxas lubrificantes tem seus parâmetros avaliados pela Agência Nacional do petróleo, gás natural e biocombustíveis - ANP, através da Resolução nº 804/2019 que estabelece a especificação de controle de qualidade, pelos programa de monitoramento de qualidade, e também através dos laboratórios acreditados no Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia - INMETRO, regulados pela ANP, onde analisam nível de desempenho, viscosidade, ponto de fulgor, teor dos elementos, entre outros.

Atualmente para a determinação do elemento lítio presente na graxa de lítio automotiva tem-se dois métodos que citam análise de lítio em graxa lubrificante, a ASTM – (Do inglês, *American Society for Testing and Materials*) D7303-17 que abrange a determinação de múltiplos elementos por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado, e a técnica descrita na ASTM D3340-07 como método de teste padrão para lítio e sódio em graxas lubrificantes por fotometria de chama, esse foi o método utilizado como oficial para embasamento dos testes, este método baseia-se em preparo de amostra pelo método de calcinação e leitura por fotometria de chama. Essa metodologia possui desvantagens de grande demanda de tempo, oscilação no desempenho do forno, não uniformidade na extração do analito, entre outros fatores. Na leitura por

fotometria de chama é necessário a calibração prévia do equipamento e posterior leitura dos analitos.

Neste trabalho foi avaliado o método de Microextração Líquido-Líquido Dispersiva de Fase Reversa - RP-DLLME (Do inglês, *Reversed Phase Dispersive Liquid-Liquid Microextraction*) miniaturizado para a determinação do lítio em graxa lubrificante automotiva como um método alternativo. Nesse método, o preparo de amostra baseia-se na ingestão rápida de uma mistura mínima de solvente dispersor e extrator a amostra, facilitando a extração do analito (SANTOS, 2017). O método de leitura é realizado por emissão atômica, também é necessário a construção de uma curva de calibração precedendo a leitura das amostras (KRUG, *et al*, 2004). As vantagens desse método comparado com o método recomendado são o uso de menor volume de amostra e reagentes, tempo reduzido de análise e maior precisão dos resultados. A miniaturização eleva ainda mais as vantagens do método, pois a economia de reagentes, soluções e amostra é maior, minimizando os resíduos e consequentemente impactos ao meio ambiente e a saúde humana (LUIZ *et al*, 2015).

O objetivo desse trabalho foi validar o método RP-DLLME para determinação de lítio em graxa lubrificante automotiva, miniaturizando o método a fim de se enquadrar nos âmbitos da química verde analítica. A química verde analítica compreende todas as estratégias e processos químicos que objetivam minimizar danos ambientais, desde o preparo de amostras ao descarte final, substituindo-os por métodos mais limpos (NOVAES, 2018).

2 OBJETIVO

Desenvolver e aplicar um método miniaturizado de determinação da concentração de Lítio em amostras de graxa lubrificante automotiva empregando a técnica RP-DLLME e posterior determinação por espectrometria de emissão atômica por chama.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

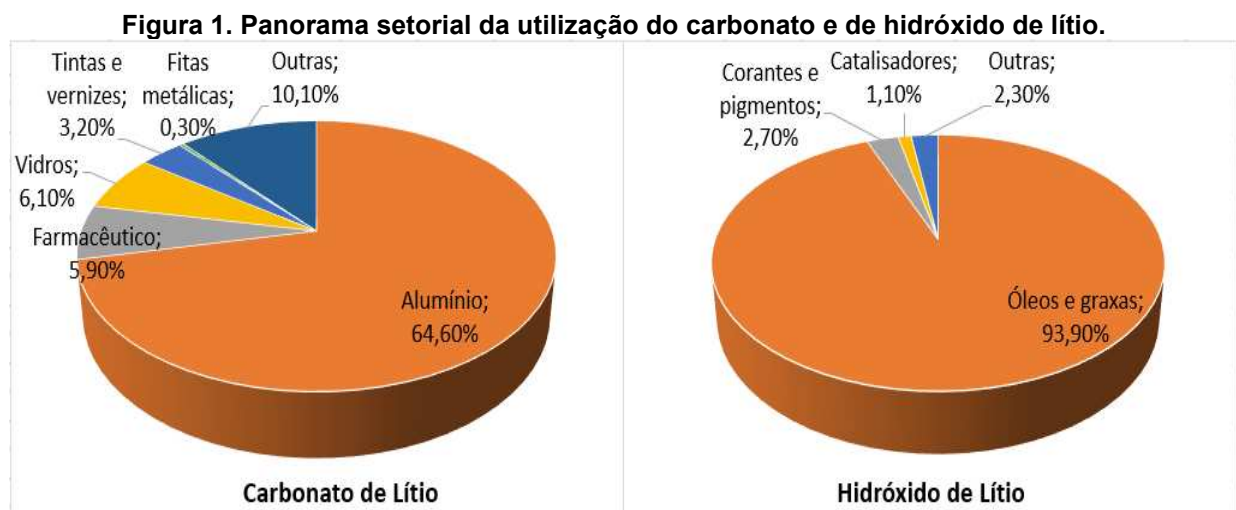
Para validação do método em que foi determinado o elemento, foram realizados alguns levantamentos para avaliar a aplicabilidade da metodologia para a amostra em questão.

- Estudar a massa adequada a ser utilizada da amostra;
- Selecionar o solvente dispersor e o volume necessário no processo;
- Determinar o solvente extrator e a sua concentração;
- Apurar o tempo necessário para as reações;
- Estabelecer parâmetros do equipamento e padrões de referência para curva de calibração;
- Determinar a concentração de Lítio nas amostras em questão;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Lítio

O lítio é o mais leve dos metais alcalinos com peso específico de $0,534 \text{ g/cm}^3$, possui baixa densidade e potencial eletroquímico elevado, o que o torna indispensável na fabricação de dispositivos eletrônicos. Os principais derivados de lítio são o carbonato e o hidróxido de lítio, sendo o carbonato utilizado na fabricação de alúminos e vidros, e o hidróxido aplicado a produção de baterias e graxas lubrificantes como mostrado da figura 1, e o butil-lítio que também é um derivado e bastante utilizado na área farmacêutica e de agroquímicos (MARTINS *et al*, 2011; BRAGA *et al*, 2013; MOREIRA *et al*, 2017).



Fonte: Adaptado de BRAGA *et al*, 2010.

Os primeiros minerais de lítio foram descobertos pelo brasileiro José Bonifácio Andrada e Silva no ano 1800. Já o elemento lítio foi descoberto em 1817 por Arfwedson, e isolado por Bunsen e Matthiessen em 1855 obtido por eletrólise do cloreto de lítio fundido. O lítio pode ser encontrado em rochas pegmatitas (espodumênio, lepidolita, ambligonita ou petalita) ou salmouras, porém, não é encontrando na forma pura na natureza (MARTINS *et al*, 2011; IDM Brasil, 2020).

Tendo conhecimento de que o lítio possui alto teor de pureza e capacidade de armazenar grande quantidade de energia, ele torna-se aliado da sustentabilidade energética, substituindo fontes de energia como hidrelétricas e combustíveis fósseis

por energia solar e eólica, sendo assim considerado um material estratégico para a geração de energia, sendo até conhecido como “petróleo branco”. Desta forma, o lítio é um importante elemento para a matriz energética mundial, sendo empregado na produção de diversos eletrônicos portáteis (PEREIRA *et al*, 2017; MOREIRA *et al*, 2017).

3.1.1 Hidróxido de Lítio

Hidróxido de lítio é um subproduto do lítio, utilizado na produção baterias e de graxas e lubrificantes. O lítio é o elemento que confere viscosidade a graxa, assegurando a resistência, umidade e altas temperaturas. Desta forma, é a graxa mais utilizada na lubrificação de automóveis e maquinários pesados (BRAGA *et al*, 2013).

Existem duas rotas tecnológicas para se obter o hidróxido de lítio dos minerais, são elas a rota ácida (através da formação do carbonato de lítio) ou a rota alcalina. Na rota ácida, o mineral inicialmente reage com ácido sulfúrico (processo de sulfatação) a 250 °C, após é lixiviado com água (formando sulfato de lítio), e segue para reação com carbonato de sódio, passando a forma de carbonato de lítio. Na rota alcalina, o hidróxido de lítio se dá através da alcalinização com hidróxido de cálcio, do mineral concentrado, a mistura segue para o forno, a reação da mistura forma (aluminato de lítio e silicato de cálcio), que ao ser lixiviado com água toma a forma de cristal, o hidróxido de lítio monohidratado (BRAGA *et al*, 2015).

3.1.2 Graxa de Lítio

Produzida a partir do hidróxido de lítio, a estrutura semissólida da graxa de lítio apresenta estabilidade em elevadas temperaturas e não solubilizam em contato com a água. A composição das graxas lubrificantes apresenta 75 a 95% de óleo lubrificante, 5 a 20% de agente espessante (sabões metálicos), e 0 a 15% de aditivo para agregar uma função específica (LIMA, 2009)

Os aditivos são hidrocarbonetos clorados, enxofre, ácidos graxos e derivados do boro. Inibidores de corrosão são sulfonatos de petróleo e materiais aromáticos adicionados a compostos de bário e zinco. Os agentes espessantes podem ser sabões de lítio, bário, alumínio ou cálcio, bem como materiais inorgânicos como

silica e argila, e são utilizados para dar textura de graxa e suporte as altas temperaturas. Também podem ser incluídos na formulação do produto aditivos sólidos lubrificantes, tais como cobre, grafite, dissulfeto de molibdênio e politetrafluoroetileno - PTFE, para melhorar seu desempenho sob condições rígidas. (LIMA, 2009; GROSSO, 2009; RATÃO, 2013).

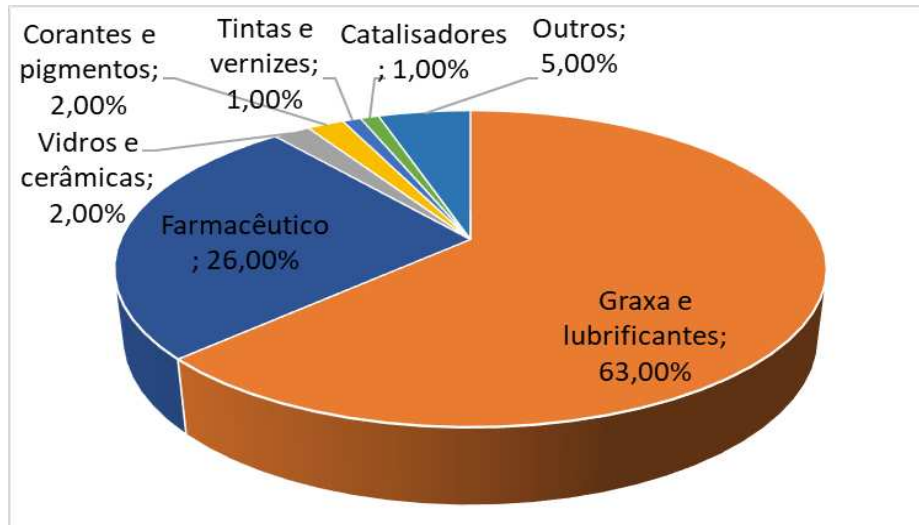
A finalidade da graxa é aderir o produto a uma superfície metálica, impedindo atrito entre peças móveis, sua vantagem é que não escorre do local onde é locada, desta forma, evita gastos com vedação para impedir a entrada de água, contaminantes ou impurezas. As graxas de sabão de lítio especificamente, possuem múltiplas finalidade, elas possuem textura fina e lisa, são insolúveis na água e resistem a elevadas temperaturas, podendo substituir as graxas de cálcio e sódio, sendo uma de suas vantagens, evitar erros de aplicação (RONALD, 2013; RATÃO 2013).

Algumas das características que devem ser levadas em conta para a eficácia de uma graxa lubrificante são: consistência, capacidade de bombeamento, ponto de gota (envolve temperatura), resistência a água, estabilidade, oxidação (absorção de nitrogênio), separação de óleo, entre outros (LIMA, 2009).

3.1.3 Produção nacional de Lítio

No Brasil, uma das maiores fontes de obtenção do lítio se dá através do mineral espodumênio. A Cia Brasileira de Lítio – CBL é a responsável pela produção dos derivados de lítio no país nos dias de hoje, e possui uma grande diversidade de aplicação conforme demonstrado na figura 2, sendo a Austrália o principal produtor de lítio no mundo (BRAGA *et al*, 2013; MOREIRA *et al*, 2017).

Figura 2. Distribuição setorial de consumo de lítio no Brasil em 2011.



Fonte: Adaptado de ABIQUIM, 2012.

Mesmo tendo conhecimento a cerca da presença do elemento lítio no país desde 1924, só em 1942 iniciaram-se as pesquisas sobre a incidência de lítio pela empresa Orquima. Na década de 50 a empresa Orquima foi adquirida pela Comissão Nacional de Energia Nuclear - CNEN, e ao final da década de 60 iniciou a produção de carbonato de lítio. Em 1970 foi criada a Companhia Brasileira de Tecnologia Nuclear - CBTN vinculada a CNEN, nessa década a empresa já utilizava petalita, lepidolita e espodumênio na fabricação de cerâmicas, esmaltes e vidros especiais. A partir de 1975 a CBTN passou a se chamar Nuclebrás, vinculada à CNEN, e a Orquima passou a ser denominada Nuclemon, vinculada à Nuclebrás. Em 1987 a Nuclemon paralisou suas atividades por irregularidade, e em 1988, a Nuclebrás foi transformada em Indústrias Nucleares do Brasil - INB e a Nuclemon passou a ser reconhecida como Usina Santo Amaro – USAM até os dias de hoje. Após o fechamento da Nuclemon nos anos 80, foi criada a CBL devido a disponibilidade de matéria prima encontrada, iniciando um Mercado de investimento promissor incentivado pelo governo. Ainda nessa década a produção de lítio era de 30 toneladas por ano com importações a cerca de 500 toneladas por ano (BRAGA *et al*, 2010; CASTRO *et al*, 2011; NASCIMENTO *et al*, 2016).

Nos anos 90, houve uma pausa na extração de lítio dos pegmatitos devido ao alto custo do processo. Porém a descoberta de novas fontes do elemento e o crescimento de sua aplicação nas novas tecnologias deu seguimento a extração (MOREIRA *et al*, 2017), (SANTOS *et al*, 2020).

Do início do século XX até o ano de 2012 a demanda mundial de lítio foi de 6,4% ao ano, sendo que a demanda de dispositivos portáteis apresentou crescimento de 21% nesse mesmo período. Em 2012 no Brasil, foram produzidos 222 t de carbonato de lítio e 427 t de hidróxido de lítio. No ano de 2014 foram 198 t de carbonato de lítio e 421 t de hidróxido de lítio. E ainda em 2014 no mundo eram produzidas aproximadamente 150 mil toneladas de LCE (Do inglês, *lithium carbonate equivalent*). Em 2015 a demanda aumentou para 162 mil toneladas de LCE (NASCIMENTO *et al*, 2016; RODRIGUES *et al*, 2017).

Do ano de 2016 para 2017 houve um aumento das reservas certificadas de lítio no mundo de 7,58%, e no ano de 2017, a CBL registrou a produção de 10.547 t de lítio. De 2017 para 2018 foram mapeadas novas reservas de lítio no Brasil, apresentando um aumento de 8% com relação as reservas mundiais. Para 2019 estimou-se uma produção de 14.400 t de lítio, e 16.000 t em 2020 dada as novas descobertas de reservas nacionais (HEIDER, 2020).

Atualmente, em âmbito mundial, as reservas de lítio se dividem de duas formas. Nas rochas, mais encontradas na Austrália. E em salmouras, comumente encontradas em países como Bolívia, Chile e Argentina. Dessas, 71% das reservas de lítio do mundo se concentram na América do Sul, sendo a maior encontrada na Bolívia com 34% desse montante (RODRIGUES, 2017).

3.1.4 Contaminação por lítio

Alguns fatores podem contribuir para a contaminação ambiental por graxa de lítio, como manuseio ou disposição inadequada de graxa e resíduos contaminados, derramamento, lavagem de peças, movimentação de veículos, emissão de material particulado no ar, entre outros. O descarte incorreto após o uso contínuo também é um grande causador de poluição ambiental, podendo gerar sérios danos a saúde humana, pois ao sofrerem degradação, geram compostos ainda mais tóxicos, bem como alguns metais pesados cancerígenos (chumbo, cádmio, arsênio e cromo) (APROMAC, 2007; CASTRO *et al*, 2011; NUNES, 2016).

Um litro de óleo lubrificante usado descartado de maneira incorreta é capaz de contaminar 1 milhão de litros de água, causando grandes impactos ao meio ambiente, acarretando infertilidade ao solo, prejudicando a vida aquática, e em

casos de queima comprometendo a qualidade do ar em um raio de 2 km ao redor. (ZABOTTO, 2019), (SINIR, 2020).

De acordo com a ABNT-NBR 10004/2004 os resíduos de graxa lubrificante estão classificados como resíduos perigosos (Classe I) (CARVALHO *et al*, 2013). A partir disso, o CONAMA, juntamente com o Ministério do Meio Ambiente - MMA e de Minas e Energia - MME e a ANP, implantaram a resolução nº 362 de 2005, onde dispõem sobre o recolhimento, coleta e destinação final de óleo lubrificante usado ou contaminado. Segundo o Art. 1º *“Todo óleo lubrificante usado ou contaminado deverá ser recolhido, coletado e ter destinação final, de modo que não afete negativamente o meio ambiente e propicie a máxima recuperação dos constituintes nele contidos, na forma prevista nesta Resolução”* (CONAMA, 2012). Ainda de acordo com CONAMA, na Resolução 357 de março de 2005, que dispões sobre classificação cursos d’água, o limite máximo de presença de lítio é 2,5 mg L⁻¹.

No corpo humano é composto por natureza de uma pequena quantidade de lítio em seus tecidos. No sistema nervoso o lítio age como antidepressivo, sendo aplicado a suplementação ou medicação do mesmo em casos de distúrbios psiquiátricos (BARBISAN, 2017). No caso de intoxicação, há relatos de que o lítio pode ser tóxico se ingerido em doses superiores a 10 mg L⁻¹ de sangue, vindo a causar insuficiência renal, hepática, inflamação dos pulmões, taquicardia e outros, risco de morte com dose superior a 20 mg L⁻¹ de sangue ou 5 mg L⁻¹ de Cloreto de lítio (ARAL *et al*, 2008).

3.2 Métodos de preparo de amostra

Em caso de amostras que não se encontram no estado aquoso, como é o caso da graxa de lítio, o preparo de amostra torna-se necessário, e essa é a fase onde deve haver maior cuidado pois é onde podem ocorrer contaminações, volatilizações, entre outros (KRUG, 2008).

3.2.1 Método analítico oficial

Buscando proporcionar um bom desempenho para a graxa lubrificante, deve-se realizar um controle de qualidade adequado. Atualmente em questão de aditivos espessantes são realizados apenas ensaios de cálcio, magnésio, zinco, fósforo e

molibdênio para graxas lubrificantes pela superintendencia da qualidade da ANP ou laboratórios acreditados (ANP, 2017).

O controle de qualidade da graxa lubrificante visa otimizar sua vida útil, contribuindo no funcionamento dos equipamentos envolvidos, evitando gastos desnecessários com manutenção. A deterioração da graxa é causada por oxidação das peças e equipamentos em funcionamento, a oxidação é provocada pela quebra das moléculas devido a degradação térmica, fazendo com que a graxa perca sua eficácia e aumente o atrito entre as superfícies (LIMA, 2009). Quando do término da vida útil do óleo ou da graxa lubrificante, seguindo a resolução 362/2005 do CONAMA, o material deve seguir para um refino autorizado onde um dos processos é a análise química de contaminantes do lubrificante.

Para análise do elemento lítio em questão, é recomendado o método de teste padrão para lítio e sódio em graxas lubrificantes por fotômetro de chama, estabelecido pela ASTM D3340-07, que consiste no preparo de amostra por calcinação em forno e leitura pela técnica de fotometria com chama. Para a Vcalcinação é determinado que seja pesado 1g de amostra em cadinho e enviado para ser calcinado sob 550 a 625 °C até virar cinzas. Após retirar da chama e atingir temperatura ambiente, as cinzas devem ser lavadas com ácido sulfúrico e água transferindo para balão volumétrico de 100 mL, filtrando se necessário. Após o preparo da amostra, devem ser preparados os padrões contendo 0, 3, 6, 9, 12 e 15 mg L⁻¹ de lítio. Deve ser realizada a construção da curva de calibração para dar seguimento a leitura da amostra.

As desvantagens desse método são a grande demanda de tempo e mão de obra na execução, bem como alto volume de amostra, reagentes e soluções utilizados. Grande geração de resíduos tóxicos e nocivos a saúde humana. Alta chance de perda de amostra em contato com temperatura elevada e não precisão e linearidade dos resultados.

A ASTM ainda dispõe do método D7303-17 para determinação de metais em graxa lubrificante, o método baseia-se na recuperação dos elementos, alumínio, antimônio, bário, cálcio, ferro, lítio, magnésio, molibdênio, fósforo, silício, sódio, enxofre e zinco em graxas lubrificantes, por emissão atômica de plasma acoplado indutivamente. No preparo, as amostras são decompostas em meio ácido, e realizadas diluições adicionais até que esteja apropriada para leitura. Baseado em

um estudo interlaboratorial, o método fornece a faixa de aplicabilidade dos elementos, sendo do lítio 300 a 3200 mg kg⁻¹.

3.2.2 Método de Microextração Líquido-Líquido Dispersiva - DLLME

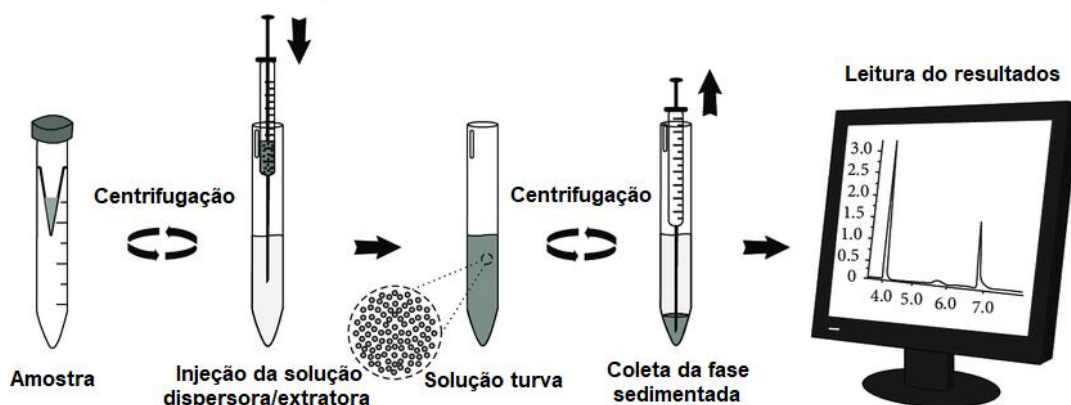
Elaborada em 2006 pelo cientista Mohammad Rezaee e colaboradores a Microextração Líquido-Líquido Dispersiva - DLLME (Do Inglês, *Dispersive Liquid-Liquid Microextraction*) é uma técnica amplamente utilizada na determinação de metais, considerada uma miniaturização da técnica Extração Líquido-Líquido – LLE (Do Inglês, *Liquid-Liquid Extraction*), esse método minimiza o uso de amostras e reagentes, gerando menor volume de poluentes, otimiza tempo e apresenta baixo custo (ALCANTARA *et al*, 2016).

Para aplicação da técnica utiliza-se um solvente dispersor com capacidade de se juntar ao extrator (chamada de fase orgânica) e também capaz de se juntar a amostra (chamada de fase aquosa), o solvente extrator deve ser imiscível e mais denso que a água, formando um sistema ternário, desta forma, é de responsabilidade do solvente dispersor promover a interação entre as fases para que o extrator possa imergir sobre o analito (MARTINS *et al*, 2012).

A amostra é inserida á mistura de solventes dentro de um tubo para que ocorra a extração, esse composto segue para centrifugação para que o analito seja transportado para a fase extratora/orgânica. Após, a fase sedimentada (orgânica) é coletada e encaminhada para diluição e posterior determinação como mostrado na figura 3. A determinação dos solventes, suas concentrações, compatibilidade, volume, massa da amostra e tempo de reação, são os parâmetros que influenciam no resultado final da análise (REZAEI *et al*, 2010; ROSA, 2015; BEIK, 2017).

Para solventes dispersores tem sido comumente utilizado, Acetona, Metanol, Acetonitrila, Tetrahidrofurano e Etanol; e para extratores tem-se Tetracloreto de carbono, clorobenzeno, clorofórmio, xileno e líquidos iônicos. (AL SAIDI *et al*, 2011).

Figura 3. Técnica de microextração líquido-líquido dispersiva.



Fonte: Adaptado de ALCANTARA *et al*, 2016.

Para verificação da eficiência da recuperação pode-se utilizar o cálculo abaixo, que é obtido através da relação de proporção entre a fase sedimentada e a amostra, chamado fator de enriquecimento. (Fe = fator de enriquecimento, C_{sed} = concentração da fase sedimentada e C_0 = concentração inicial da amostra, expressas em $\mu\text{g g}^{-1}$ (MOREIRA *et al*, 2014).

$$Fe = \frac{C_{sed}}{C_0}$$

3.2.3 Microextração Líquido-Líquido Dispersiva de Fase Reversa - RP-DLLME

Na técnica DLLME aplica-se o solvente extrator orgânico (para permear sobre a fase aquosa extraíndo o analito), sendo imiscível em água e miscível e/ou capaz de se juntar ao solvente dispersor (KALSCHNE *et al.*, 2020). Na técnica RP-DLLME proposta por Hashemi *et al* em 2010, utiliza-se solvente extrator aquoso e dispersor orgânico em amostra também orgânica. Trata-se então de um procedimento recente que apresenta as mesmas vantagens apresentadas na DLLME, e sua única limitação é a complexidade da matriz, que geralmente requer tratamento prévio de amostra e pré concetração.

Na RP-DLLME o solvente extrator é substituído por solução aquosa, e o dispersor é orgânico; a mistura dos dispersores é adicionada a amostra também orgânica (que deve ter densidade menor que da água para que seja solúvel e o analito consiga migrar para a fase aquosa sedimentada), onde ocorre alteração na

turbidez. Logo após, a mistura é encaminhada para centrifugação e extração (que é realizada com base na polaridade). Desta forma, a fase aquosa sedimentada contida do analito é retirada e encaminhada para análise (HASHEMI *et al*, 2010; TAKASHIMA, 2017; SANTOS, 2017).

Em estudo realizado por Silva 2017, obteve-se recuperação superior a 91% em todos os elementos aplicando o método RP-DLLME para determinação de Ca, Mg, Na e K em amostras de biodiesel utilizando solução dispersor/extrator HNO₃ e álcool isopropílico 1:3. Delpino (2017), obteve resultados satisfatórios aplicando RP-DLLME para determinação de contaminante em óleo diesel por ICP-OES, obtendo até 114% de recuperação para Alumínio, 98,3% para Cádmiu, 94,6 para Cobre, 103% para ferro, 108% para Manganês, 105% de Níquel e 129% de Zinco. Para Lourenço *et al* (2019), os resultados obtidos para recuperação de Na, K, Ca e Mg foram satisfatórias empregando o método para amostras de óleo diesel. Em trabalho realizado por Fernandez *et al* (2017), observou-se recuperações de 83 a 108% aplicando RP-DLLME para determinação de fenóis em azeite utilizando HCl 1% (v/v) na fase extratora.

Para Takashima (2017), o método RP-DLLME no preparo de amostra de Cobre e Níquel em biodiesel apresentaram bons resultados de recuperação utilizando 2-propanol como agente dispersor e HNO₃ 5% (v/v) como extrator com aplicação de 0,5 mL da mistura dispersora/extratora. Santos (2017) teve recuperação de até 93% em estudo aplicando a RP-DLLME para determinação de Zinco em óleo de soja e 108% em óleo de milho aplicando isopropanol como agente dispersor e HNO₃ 1% como extrator, utilizando 1 mL da mistura.

3.2.4 Espectrometria de absorção atômica

Atualmente a Espectrometria de Absorção Atômica (AAS – Atomic Absorption Spectrometry) é uma técnica primordial na determinação elementar de alguns metais e não metais, a facilidade no manuseio e o baixo custo operacional são algumas das vantagens que esse método proporciona. O método AAS compreende a medida de absorção da potência de radiação eletromagnética, provinda de uma fonte inicial através de átomos gasosos; a análise determina de forma quantitativa a presença de diversos elementos químicos em diversos tipos de amostras, biológicas, ambientais, geológicas, tecnológicas, alimentícias, dentre outras. No equipamento de absorção

atômica podem ser utilizados dois tipos de atomizadores, o de forno de grafite que é utilizado pra baixas concentrações em $\mu\text{g L}^{-1}$, e o de chama utilizado pra concentrações em mg L^{-1} (KRUG, *et al* 2004; BORGES *et al*, 2005; AMORIM, 2008).

No método por absorção com chama, para se obter a leitura de uma amostra ela passa por algumas etapas. A substância requerida é aspirada por um capilar (onde passa o oxidante, o combustível e o nebulizador pneumático) e decomposta em átomos gasosos que geram um aerosol. Esse aerosol é atomizado (por meio de excitação eletrônica) através da chama e de uma luz (capaz de passar pela atomização). A luz é emitida pela lâmpada de cátodo oco (com características do elemento a ser analisado) acoplada ao equipamento, que promove a leitura da amostra por espelhamento através do monocromador, que é um detector de comprimento de onda, seguindo para um amplificador e depois o computador por onde são transmitidos os dados (CHUI *et al*, 2000; BORGES *et al*, 2005; KRUG, *et al* 2004). O equipamento de absorção atômica pode operar no modo emissão atômica, dependendo do elemento e da concentração do analito; o modo emissão atômica trabalha com a medição da intensidade da luz, já que está relacionada com a concentração da amostra (LAJUNEN *et al*, 2004).

3.3 Química analítica verde

A química verde surgiu em meados de 1992 com a preocupação ambiental global, e busca estabelecer métodos alternativos viáveis que possam conciliar a química com as questões de poluição ambiental. De acordo com a Agência de Proteção Ambiental - EPA em conjunto com o cientista Paul Anastas, o termo química verde abrange um compilado de etapas, que visa reduzir ou eliminar, desde a produção, planejamento e aplicação de produtos e demandas que envolvam processos químicos em geral, que possam gerar substâncias danosas ao meio ambiente e a saúde humana. (MEIRELLES, 2009).

A preocupação com a geração de resíduos químicos surgiu nos anos 70, dessa década em diante o assunto passou a ser muito discutido. Em 1991 a Agência ambiental norte-americana (Environmental Protection Agency-EPA) criou a Lei nacional de Prevenção a poluição. Logo após foi criado o programa “Rotas sintéticas alternativas para prevenção a poluição”, e em 1993 instituiu-se o termo química

verde. Em 1997 foi criado o Instituto da Química Verde (Green Chemistry Institute, GCI) que em 2001 passou a ter parceria com a Sociedade Americana da Química (American Chemical Society, ACS). Ainda nesse ano foi aprovado o SubComitê Interdivisional de Química Verde pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (International Union for Pure and Applied Chemistry, IUPAC) (MEIRELLES, 2009; GOMES *et al*, 2018).

O termo química verde se refere a prevenção de poluição causada por atividades da área da química, e ainda visa desenvolver processos que gerem menos materiais tóxicos e minimize fatores que causem poluição, recuperando a qualidade do meio ambiente. Em 1998, Paul Anastas e John Warner sendo químicos especialistas na área, publicaram um compilado de 12 maneiras de contribuir com a química verde nas indústrias. E em 2007 foi instalado a Rede brasileira de química verde no Brasil (MEIRELLES, 2009; FRANCO, 2015).

Os métodos que utilizam da microextração, como RP-DLLME são considerados métodos que se enquadram nos princípios da química verde, já que utilizam volume reduzido de contaminantes no preparo de amostras (MOREANO *et al*, 2016). Lourenço (2016), utilizou dos princípios da química verde em seu estudo aplicando RP-DLLME na recuperação de Na, K, Ca e Mg em amostra de biodiesel. A química limpa pode ser aplicada desde o preparo da amostra até as últimas etapas de uma análise. Franco (2015), realizou um estudo sobre utilização da química verde aplicada as várias formas de cromatografia e concluiu que a química verde pode tornar as empresas menos nocivas ao meio ambiente e ao mesmo tempo ter maior rentabilidade econômica com a miniaturização dos métodos. Silva (2015), utilizou dos princípios da química verde aplicando-os em seu trabalho de microextração em fase sólida - SPME para preparo de amostra de lodo, na determinação de micropoluentes orgânicos.

3.3.1 Miniaturização no preparo de amostra como estratégia para química verde

Como estratégia para a química verde, tem-se a técnica de miniaturização no preparo de amostras, o método líquido - líquido para extração de amostra é uma delas, pois utiliza volume mínimo de amostra e reagentes poluentes; minimizando também os riscos ao meio ambiente e a saúde humana. Sendo algumas de suas vantagens baixo custo, rapidez e eficiência analítica (SPIETELUN *et al*, 2014).

Grossi (2009), utilizou a miniaturização em seu estudo para análise de pesticida pelo método preparo de amostra por extração em fase sólida – SPE obtendo êxito. Luiz *et al* (2015), evidenciou as vantagens de se utilizar de técnicas miniaturizadas, comparando os métodos extração líquido-líquido, extração em fase sólida e com solventes, desta forma a miniaturização agrega vantagens de utilizar pouco volume de amostra e reagentes nos seus processos, tornando a análise mais limpa e menos agressiva a saúde e ao meio ambiente.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Amostras, reagentes e instrumentação

4.1.1 Graxas lubrificantes de lítio

As amostras de graxa de Lítio foram obtidas em lojas de ferragens, ao todo foram utilizadas sete marcas distintas a fim de se obter uma amostragem heterogênea, identificadas como amostras 1, 2, 3, 4, 5 e 6; sendo apenas a amostra 6 composta por lítio e molibdênio juntos.

Inicialmente, foi selecionada aleatoriamente uma das amostras (amostra 4) para a realização dos testes, tendo como parâmetro os resultados obtidos no método oficial por calcinação.

Os experimentos foram realizados no laboratório de química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR com o auxílio de equipamentos locais.

4.1.2 Equipamentos e materiais utilizados

As amostras foram pesadas em balança analítica de precisão, com capacidade de 220g (Marte, modelo AW 220, Brasil) em tubo eppendorf (Eppendorf Tube®, Alemanha) estéril de 1,5 mL. No preparo das soluções e diluições foi utilizada micropipeta automática (Brand, modelo Transferpette® S, Alemanha), com ponteira estéril em todos os procedimentos. Na primeira etapa de diluição das amostras foram utilizados tubo de fundo cônico em polipropileno de 15 mL (Sarstedt, Brasil). Para o preparo dos padrões e da segunda diluição foram utilizados tubos em polipropileno de 50 mL (tipo "Falcon", com tampa modelo CentriStar, marca Corning).

Na etapa de aquecimento foi utilizado o equipamento de banho maria (Novainstruments, modelo NI 1236, Brasil, com capacidade 4,5 L) e para homogeneização foi utilizado centrifuga (VWR, modelo Ministar, EUA, com capacidade para 6 tubos Eppendorf e velocidade de rotação 6000 rpm). Para a determinação da curva de calibração e leitura das amostras foi utilizado equipamento de absorção atômica (Varian, modelo AA 240FS, Austrália), no modo emissão atômica com aplicações de acordo com recomendação do fabricante. As

análises foram realizadas no *software* GraphPad InStat (Software Inc. Versão 3.0, Estados Unidos), através do teste t-student com nível de confiança de 95%.

4.1.3 Solução HNO₃ 0,5% (v/v)

Para avolumar os padrões e também as diluições finais das amostras para leitura, foi preparada solução Ácido nítrico - HNO₃ 0,5% (v/v) (65%, Sigma-Aldrich, EUA). A solução acidificada foi utilizada para conservação dos padrões e diluições de amostra.

4.1.4 Padrões de calibração

Para o preparo dos padrões para a curva de calibração, foi utilizado padrão de 1000 mg L⁻¹ de Lítio (Specsol[®], Brasil). Em um tubo estéril de polipropileno de volume 50 mL, foram adicionados 2,5 mL do padrão inicial para o preparo do padrão 50 mg L⁻¹, avolumado em solução ácida HNO₃ 0,5% previamente preparada.

A partir do padrão de 50 mg L⁻¹ foram preparados os padrões pré-estabelecidos para a construção da curva de calibração, sendo eles 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 1,25; 1,50; 1,75 e 2,00 mg L⁻¹ também avolumados com HNO₃ 0,5%.

4.2 Procedimento metodológicos

Para as determinações dos parâmetros estabelecidos, como já mencionado, foram realizados testes utilizando uma amostra de graxa lubrificante automotiva de lítio (amostra 4) como referência, tendo como base os resultados obtidos através do método oficial de calcinação.

4.2.1 Determinação da massa

A escolha da determinação da massa amostrada foi de 0,25 g; apresentando boas condições de recuperação. Desta forma, buscando miniaturizar a técnica, foi estabelecida a amostragem de 0,25 g de graxa pesada com auxílio de seringa, em balança analítica de precisão, para tubo eppendorf estéril de 1,5 mL devidamente

identificados. Para se obter maior precisão sobre os resultados, as amostras foram pesadas em quintuplicatas.

Em busca de dissolver melhor as amostras e encontrar um meio ideal de trabalho, foi utilizado o solvente Xileno ACS ($\geq 98,5\%$, Sigma Aldrich, EUA, ref. 247642). Foram testados os volumes de 500; 700 e 800 μL , acrescidos ao tubo eppendorf contendo a amostra, seguido para banho maria.

4.2.2 Concentração do solvente extrator

O solvente extrator utilizado foi o HNO_3 testado nas concentrações 0,00; 0,25; 0,50; 1,00; 2,00; 3,00; 4,00 e 5,00 mol L^{-1} . As concentrações foram preparadas em frascos estéreis de polipropileno de 20 mL de acordo com cada molaridade requerida, sendo a solução pura de 15 mol L^{-1} .

4.2.3 Determinação e concentração do solvente dispensor

Como solvente dispensor, foram testados Propanol ACS ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich, Estados Unidos, ref. 402893) e Isopropanol grau HPLC (2-propanol, 100%, Chromasolv®, Honeywell, Riedel-de Haën®, Alemanha, ref. 34863). Após identificado o melhor dispensor, foram testadas as proporções 50:50; 60:40; 70:30 e 80:20 (v/v) da mistura dispensor/extrator. Ao final da leitura das amostras avaliou-se a melhor proporção, através da recuperação obtida.

4.2.4 Determinação do tempo e temperatura do banho maria

Após a pesagem da amostra e a adição do xileno, os tubos eppendorf seguiram para o banho maria para a dissolução da amostra antes do acréscimo da mistura de solventes. Nesse processo foi avaliado o tempo necessário para permanência do tubo no banho, dada a sua completa dissolução, e também a temperatura ideal de trabalho.

Nesse período, observou-se o tempo de dissolução da amostra. Desta forma, após inserido no banho, as amostras permaneceram por 10 minutos para agir com o xileno, após, os frascos eppendorf foram agitados manualmente, retornando ao banho. Observando a interação da amostra com o solvente, após mais 10 minutos,

foi adicionada a mistura de solventes para dar seguimento ao procedimento de análise, após 20 minutos notou-se que o procedimento estava em boas condições para seguir a centrifugação.

Para temperatura foram testados 60°, 65°, 70° e 75° C, monitorando as condições do tubo sob aquecimento conforme figura 4.

Figura 4. Etapa do procediemtno RP-DLLME com graxa de lítio sob aquecimento em banho maria.



Fonte: Autoria própria (2021).

4.2.5 Determinação do volume da mistura extrator-dispersor

Após a determinação da concentração do solvente extrator e da proporção de trabalho com o melhor solvente dispersor, foi testado o volume ideal da mistura, junto com a amostra e o xileno.

Os volumes testados foram 250; 500 e 750 μL , com auxílio de micropipeta automática e ponteira estéril as alíquotas foram transferidas para os respectivos tubos devidamente identificados e seguiram para os demais testes.

4.2.6 Determinação do tempo de centrifugação

Após finalizar o processo de banho maria da amostra com o xileno e os solventes, foi testado o tempo de agitação em centrífuga de 6000 rpm das amostras em 5, 10 e 15 min para avaliar a melhor separação das fases.

A centrifuga foi utilizada no procedimento para facilitar a fase de extração da fase orgânica.

4.2.7 Parâmetros do espectrofotômetro de absorção atômica

Para leitura foi utilizado equipamento de absorção atômica já mencionado, no modo emissão atômica de acordo com as condições estabelecidas na tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros instrumentais do espectrômetro de absorção atômica com chama.

Parâmetros	Lítio (Li)
Faixa de trabalho (mg L ⁻¹)	0,25 – 2,00
Comprimento de onda	670,8
Fenda espectral (nm)	0,1
Vazão acetileno (L min ⁻¹)	2,0
Vazão de ar (L min ⁻¹)	13,5
Modo de leitura	Emissão

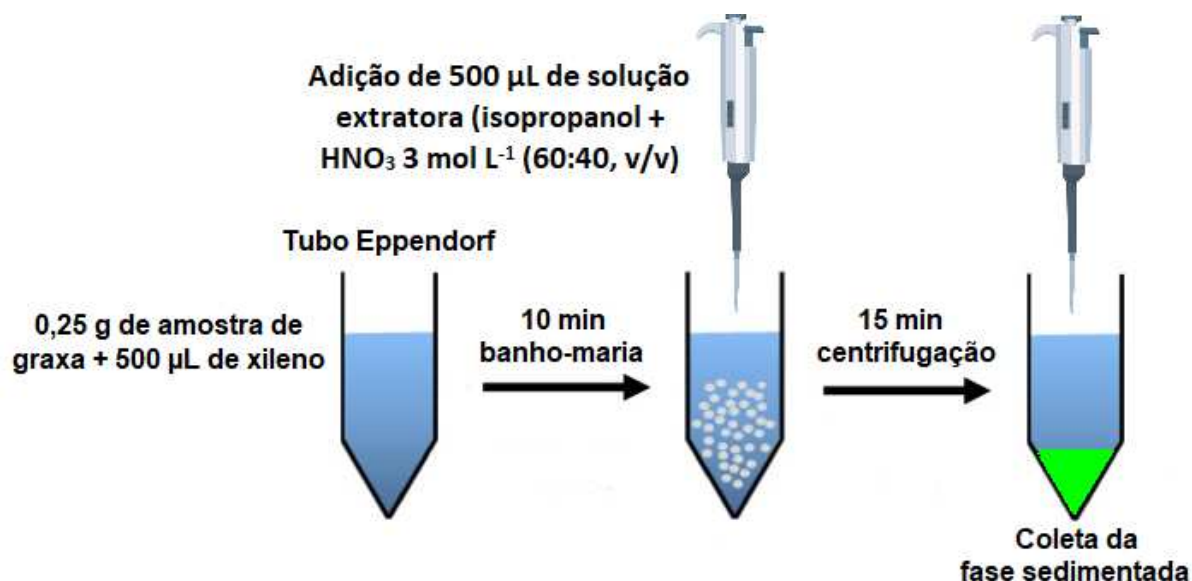
Fonte: Autoria própria (2021).

4.3 Procedimento RP-DLLME utilizado para determinação de lítio em graxa lubrificante automotiva

Após os testes, as análises foram realizadas para sete amostras de graxa de lítio, foram pesados 0,25 g de cada amostra em quintuplicata, em tubos eppendorf devidamente identificados. Adicionou-se 500 u µL de solvente Xileno em cada tudo, e os mesmos foram levados ao banho maria por 10 minutos a 65 °C. Após esse tempo, os tubos foram retirados um a um e agitados manualmente, sendo levados novamente ao banho maria por mais 10min.

Concluído essa fase, a bandeja de tubos foi retirada do banho, e foram adicionados 500 µL da solução extratora (solução contendo isopropanol + HNO₃ 3 mol L⁻¹ na proporção 60:40 (v/v)) em cada tubo, conforme mostrado na figura 5. Após finalizar a etapa do banho, os tubos foram direcionados a centrifugação por 15 min para completa transferência do analito da fase aquosa para a fase extratora.

Figura 5. Técnica de microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa aplicada a determinação de lítio em graxa lubrificante automotiva.



Fonte: Adaptado de CHISVERT *et al*, 2017.

Em seguida, com o auxílio de pipeta de Pasteur, a fase sedimentada/orgânica foi transferida para um tubo estéril de fundo cônico de 15 mL, avolumando o analito para 5 mL com solução HNO₃ 0,5%. Após agitação manual para homogeneização, foi transferido com auxílio de micropipeta automática, uma alíquota de 0,5 mL para tubo de polipropileno estéril de 50 mL (formando diluição 1:100) também avolumados com solução HNO₃ 0,5%.

Após o preparo e diluições, os padrões e as amostras de graxa de lítio seguiram para leitura no equipamento de absorção atômica que foi ajustado conforme parâmetros já mencionados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Parâmetros estabelecidos para análise

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos nas análises de graxa lubrificante automotiva pelo método RP-DLLME utilizando os parâmetros já mencionados para proporcionar melhores condições de extração e recuperação do analito tendo como base os resultados obtidos pelo método oficial de preparo de amostra por calcinação. Após estabelecida a massa de 0,25 g de amostra e o volume ideal de 500 μL do solvente xileno para dissolução da amostra, tem-se o resultado dos demais testes.

5.1.1 Resultados obtidos através do método oficial por calcinação

Para a determinação de lítio pelo método oficial por calcinação, a amostra teste, em quintuplicata, foi submetida ao procedimento em questão com os parâmetros, 1 g de amostra de graxa de lítio, submetido ao aquecimento até 550 °C, com rampa de aquecimento de 50° em 50 °C. Resfriamento e extração da amostra com HNO_3 0,5% para posterior leitura, apresentando recuperação com média 1852,5 $\text{mg kg}^{-1} \pm 86,5$ (n = 5). O resultado foi mantido como 100% para os demais testes e utilizado como valor de referência para comparação com o método RP-DLLME proposto.

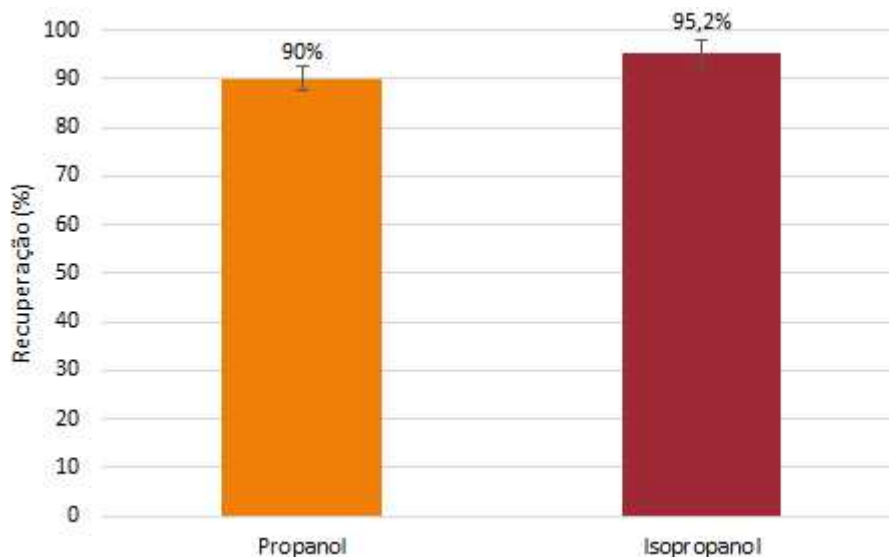
5.1.2 Determinação do solvente dispersor

Para a determinação dos solventes dispersor e extrator os estudos foram embasados nos trabalhos prévios que serão apresentados envolvendo a RP-DLLME empregando os solventes. Para avaliação do solvente dispersor foram escolhidos propanol e isopropanol, por serem os solventes recomendados em análises de RP-DLLME prévias e apresentarem as características necessária de miscibilidade na amostra e no extrator.

Na escolha do solvente dispersor foi levado em consideração sua miscibilidade tanto para a mistura entre os solventes quanto com a amostra, promovendo interação entre as microgotas na fase orgânica. Desta forma, para a

determinação do solvente dispersor foram testados Propanol e Isopropanol em quintuplicata, com as condições mencionadas na figura 6.

Figura 6. Ensaio de recuperação para avaliar a determinação do solvente dispersor.



Parâmetros de análise: 0,25 g de amostra de graxa de lítio, 500 μ L de solvente xileno, 65 °C em banho maria, 500 μ L de mistura de solventes (solvente dispersor 60% e HNO_3 40%(v/v)).15 minutos de centrifugação. As barras de erro representam o desvio padrão relativo. (n=5).

Fonte: Autoria própria (2021).

Aplicando teste t, não foi observado variação significativa entre os resultados. Porém, o solvente dispersor utilizado foi o Isopropanol, pois o resultado obtido de 95,2% se aproximou mais do resultado do método tradicional quanto aplicado calcinação no preparo da amostra, também por ser o mais aplicado em trabalhos semelhantes. Com base nesse dado, os demais testes foram realizados com isopropanol como solvente dispersor ideal aplicado a amostra de graxa lubrificante automotiva.

Em pesquisas realizadas por Takashima (2017), o solvente isopropanol foi aplicado como dispersor apresentando eficiência quando utilizado em análise de amostra de biodiesel para determinação de Cu, Cr e Ni. Reis (2018) testou o uso de propanol, isopropanol e etanol em suas pesquisas para a determinação de Fe, Mg e Zn em amostra de óleo vegetal, onde o dispersor isopropanol apresentou melhores índices de recuperação. Em estudos realizados por Santos (2017), também foram aplicados aos testes, propanol, isopropanol e etanol em microextração para determinação de Zn em amostra de óleo vegetal, sendo isopropanol o dispersor que apresentou melhor recuperação. Para Lourenço (2016) o solvente isopropanol

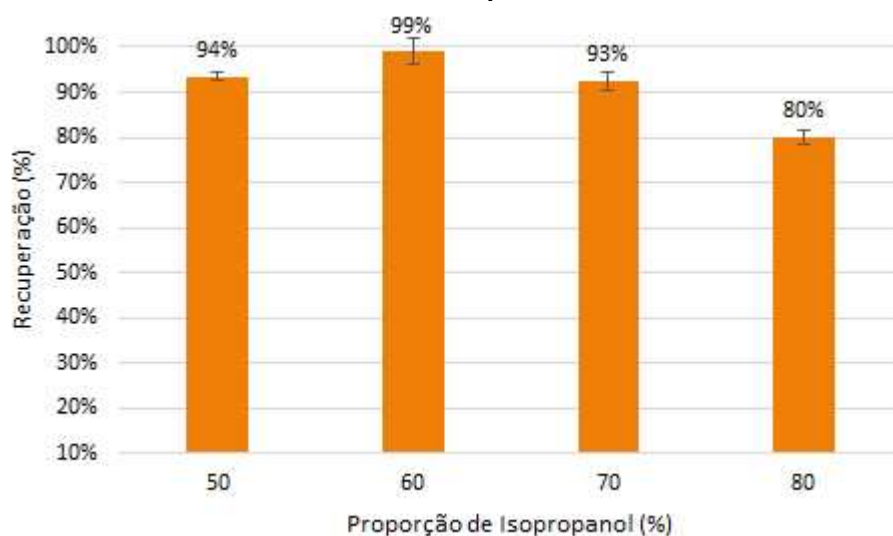
também apresentou melhores respostas de recuperação quando aplicado RP-DLLME para determinação de Na, K, Ca e Mg em amostra de biodiesel.

5.1.3 Determinação da proporção de Isopropanol da fase extratora

O volume do extrator deve proporcionar um meio ideal para não interferir na concentração do analito, gerando uma fase sedimentada suficiente para a análise (MARTINS *et al*, 2012).

Para determinar a melhor concentração encontrada para a mistura do dispersor Isopropanol com o extrator HNO_3 3 mol L^{-1} (v/v) definido, foi analisado em duplicata, 4 proporções distintas: 50:50, 60:40, 70:30 e 80:20 (v/v) conforme demonstrado na figura 7.

Figura 7. Ensaio de recuperação para avaliar a determinação da proporção do solvente dispersor.



Parâmetros de análise: 0,25 g de amostra de graxa de lítio, 500 μL de solvente xileno, 65 $^{\circ}\text{C}$ em banho maria, 500 μL de mistura de solventes (solvente dispersor e extrator HNO_3 nas respectivas proporções) (v/v), 15 minutos de centrifugação. As barras de erro representam o desvio padrão relativo (n=5).

Fonte: Autoria própria (2021).

De acordo com o teste de tukey realizado para avaliar a diferença estatística entre as proporções da solução mistura, as que apresentaram semelhança entre si foram: a proporção 50/50 e 60/40; 50/50 e 70/30; e 60/40 e 70/30 (v/v), não havendo diferença significativa entre as mesmas, a proporção que apresentou menor recuperação foi a 80:20 (v/v) pois teve recuperação de apenas 80%, e não

proporcionou boa interação na fase de extração do analito. Sendo que a melhor recuperação obtida foi na proporção 60:40 (v/v) apresentando recuperação de 99% conforme demonstrado acima, desta forma, essa foi a proporção de solução mistura aplicado para esse estudo.

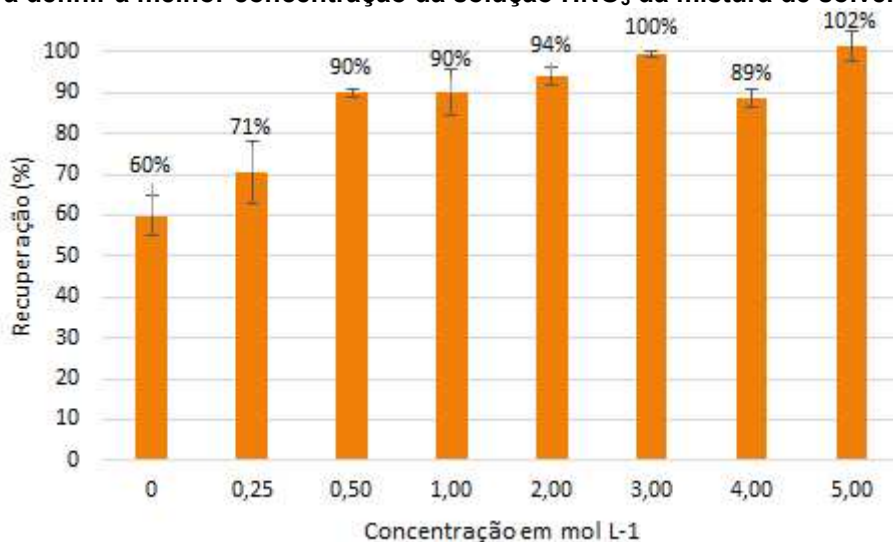
No estudo realizado por Santos (2017), a melhor proporção encontrada entre os solventes foi de 50:50 (v/v) entre isopropanol e HNO_3 1 mol L^{-1} (v/v) para determinação de Zn em amostra de óleo vegetal. Para Lourenço (2016) ao aplicar RP-DLLME para determinar teores de Na, K, Ca e Mg em amostra de biodiesel, observou-se a aplicação de 65%(v/v) da proporção de isopropanol em relação ao extrator como mistura ideal. Já para Delpino (2017), a melhor proporção encontrada foi de 70% (v/v) de isopropanol na mistura com HNO_3 2 mol L^{-1} (v/v) na determinação de contaminantes Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn em amostras de óleo diesel.

5.1.4 Determinação da concentração do solvente extrator

Para determinação dos solventes foram consideradas as propriedades físico-químicas dos mesmos, a escolha do extrator considerou sua capacidade de extração e solubilidade em contato com a amostra. Para o presente estudo foi utilizada solução de HNO_3 , por possuir alto poder oxidante e contribuir na microextração, assim como utilizado no trabalho de Takashima (2017) onde aplicou-se RP-DLLME na determinação dos elementos Cu, Cr e Ni; no trabalho realizado pelo autor, a melhor concentração encontrada para a solução de ácido nítrico para extração em amostra de biodiesel foi 5%, pois em concentrações menores as leituras não foram eficazes.

Desta forma, para a escolha do solvente dispersor foram testadas oito molaridades distintas analisadas em triplicata. Inicialmente foram pesados 0,25 g de amostra de graxa de lítio automotiva, acrescida de 500 μL de solvente xileno, enviadas para banho maria, após foi inserido 500 μL da mistura de solventes (com extrator na proporção 40% (v/v) nas respectivas molaridades (0,00 e 0,25; 0,50 e 1,00; 0,50 e 4,00; 1,00 e 2,00; 1,00 e 4,00; 3,00 e 5,00 mol L^{-1}), submetidos ao aquecimento e posterior centrifugação e leitura. Os dados de recuperação obtidos nesse ensaio são mostrados na Figura 8.

Figura 8. Ensaios de recuperação na determinação da molaridade utilizada no teste para definir a melhor concentração da solução HNO₃ da mistura de solventes.



Parâmetros de análise: 0,25 g de amostra de graxa de lítio, 500 μ L de solvente xileno, 65 °C em banho maria, 500 μ L de mistura de solventes (Isopropanol 60% e HNO₃ 40% (v/v)), 15 minutos de centrifugação. As barras de erro representam o desvio padrão relativo (n=5).

Fonte: Autoria própria (2021).

De acordo com as análises estatística (teste de Tukey, nível de confiança 95%), para verificar a concentração mais viável da solução HNO₃ na recuperação de lítio, as amostras que apresentaram semelhança e diferença não significativa entres os pontos, foram: 0,00 e 0,25; 0,50 e 1,00; 0,50 e 4,00; 1,00 e 2,00; 1,00 e 4,00; 3,00 e 5,00 mol L⁻¹.

A concentração que foi adotada para o estudo da aplicação do solvente extrator HNO₃ foi 3 mol L⁻¹, pois foi a molaridade que apresentou maior estabilidade no decorrer do experimento, menor variação significativa de desvio padrão relativo e recuperação de lítio em 100%. Desta forma, essa foi a molaridade utilizada na solução para os ensaios subsequentes.

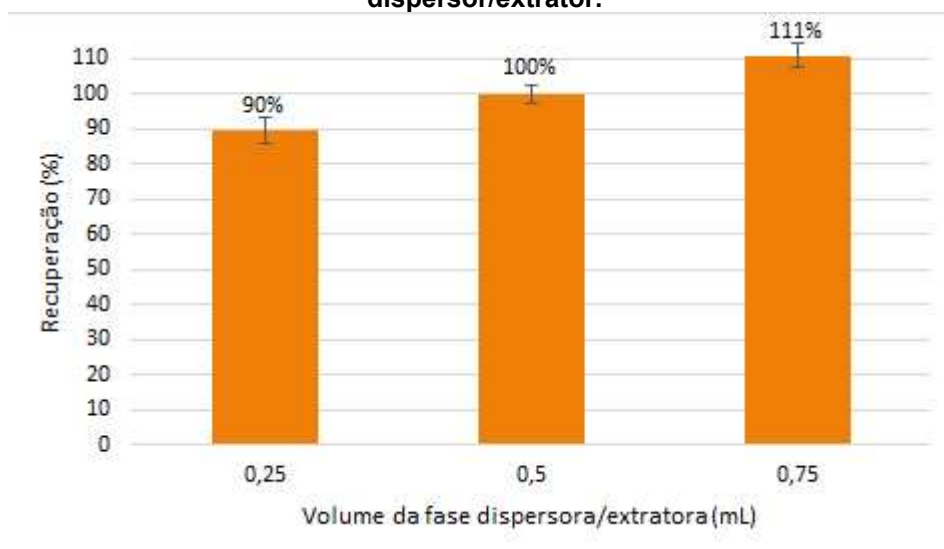
Para Reis (2018) utilizando a aplicação do solvente extrator HNO₃ testado para a análise de Fe, Mg e Zn, a melhor concentração encontrada foi de 1% pois apresentou resultados de recuperação melhores. Para Santos (2017) a melhor concentração encontrada do HNO₃ para microextração em determinação de Zn em óleo diesel foi de 1% não apresentando diferença significativa com concentrações mais altas, desta forma viabilizando a economia de reagentes. Para lourenço (2016) a melhor concentração de extrator encontrada para amostra de biodiesel foi de 0,5mol L⁻¹.

5.1.5 Determinação do volume da mistura de solventes

A determinação do volume da mistura foi avaliada a fim de garantir a completa recuperação do analito da amostra, também evitando o descarte excessivo de resíduos de análise. Para definir o alíquota da solução extratora, deve-se levar em conta que quanto maior o volume da solução extratora menor será a fase sedimentada (HASHEMI *et al*, 2010). Desta forma buscou-se obter um volume suficiente da fase sedimentada.

Para a alíquota da solução, foram então realizados testes em quintuplicata para 3 volumes diferentes, onde foram pesados 0,25 g de amostra acrescidas do solvente xileno, enviados ao aquecimento, logo após retirados do banho maria acrescidos das respectivas concentrações da mistura dos solvente (250; 500 e 750 μ L) conforme demonstrado na figura 9, após as amostras foram devolvidas ao banho maria e posteriormente encaminhadas a centrifugação, diluição e leitura.

Figura 9. Ensaios de recuperação para a determinação do volume da mistura dispersor/extrator.



Parâmetros de análise: 0,25 g de amostra de graxa de lítio, 500 μ L de solvente xileno, 65 °C em banho maria, 500 μ L de mistura (Isopropanol 60% e extrator HNO₃ 40% (v/v)), 15 minutos de centrifugação. As barras de erro representam o desvio padrão relativo (n=5).

Fonte: Autoria própria (2021).

De acordo com o teste de tukey aplicado, nota-se diferença significativa entre as alíquotas de 250 e 500; 250 e 750 μ L; e entre 500 e 750 μ L L. O volume tomado da mistura foi de 500 μ L, pois os resultados obtidos nessa faixa foram de 100%

comparados ao resultado de calcinação obtidos anteriormente pelo método oficial, havendo pouca variação de leitura e maior precisão e linearidade dos resultados.

Em estudos realizados por Takashima (2017) foram avaliados os volumes de 0,5 e 1,0 mL, sendo os melhores resultados apresentados com volume 0,5 mL. Para Lourenço (2016), a melhor proporção utilizada em seu estudo foi de 1,0mL da mistura de solventes dispersor/extrator. Em trabalho desenvolvido por Silva (2017), de recuperação de Na, K, Ca e Mg, a melhor proporção da mistura dispersor/extrator obtido em amostra de biodiesel, foi de 0,78 mL. Já para Delpino (2017) na recuperação de contaminantes em óleo diesel, a melhor proporção encontrada da mistura foi de 1,0 mL.

5.1.6 Determinação da temperatura e tempo do banho maria

O banho maria é conhecido por contribuir na microextração, de forma que promove a interação das fases e coopera para o aumento na área das microgotas.

Foi observado no trabalho desenvolvido por Takashima (2017), que o melhor tempo de trabalho em aquecimento foi 10 minutos, pois é o período em que se encontrou equilíbrio e constância na extração da amostra. Para Lourenço (2016), utilizando 75 °C obteve-se resultado satisfatório para determinação de Na, K, Ca e Mg em análise RP-DLLME, e em 80 °C observou-se a evaporação da parte dispersora. Para Santos (2017) aplicando o banho de ultrassom como forma de aquecimento para melhor dispersão da amostra, definiu-se 10 minutos como tempo ideal de reação. E em trabalho desenvolvido por Silva (2017), foi constatado que sob banho maria, ao atingir a temperatura de 80 °C as amostras de biodiesel já se encontravam num meio ideal para a posterior adição da mistura dispersor/extrator.

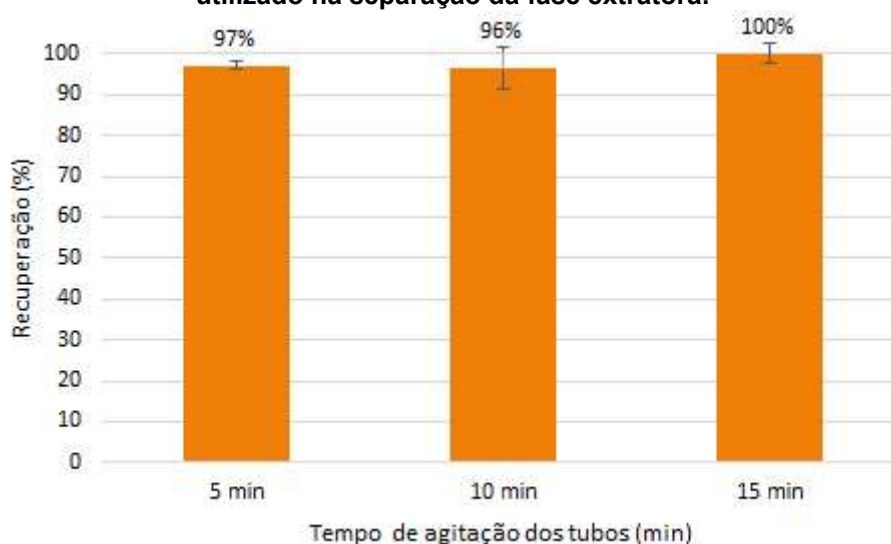
Desta forma, a melhor temperatura de trabalho aplicada foi 65 °C devido a resistência do tubo Eppendorf. Quando testado em temperatura superior, ocorreu formação de gás dentro do tubo, ocasionando a abertura do mesmo e a amostra foi dispensada para fora. O tempo de trabalho estabelecido no estudo foi observado de forma visual baseado em pesquisas anteriores, estabelecendo 10 minutos como tempo ideal de trabalho na primeira e segunda fase e 20 minutos após a inserção da mistura.

5.1.7 Determinação do tempo de centrifugação

Buscando uma efetiva separação das fases, aplicou-se a centrifugação dos tubos logo após a retirada do banho maria, buscando analisar o tempo ideal de centrifugação como demonstrado na figura 10. Para Takashima (2017) o tempo ideal de centrifugação para a separação das fases foi de 5 minutos, visto que em um tempo maior os resultados dcaíram.

Para determinar o tempo de centrifugação, foram testados em quintuplicata, 3 estimativas de tempo.

Figura 10. Ensaios de recuperação na determinação do tempo de centrifugação utilizado na separação da fase extratora.



Parâmetros de análise: 0,25 g de amostra de graxa de lítio, 500 μ L de solvente xileno, 65 °C em banho maria, 500 μ L de mistura (Isopropanol 60% e extrator HNO_3 40% (v/v)), nos respectivos tempos de centrifugação a 6000 rpm. As barras de erro representam o desvio padrão relativo (n=5).

Fonte: Autoria própria (2021).

Aplicando teste de tukey, p valor > 0,05 entre todas as condições não houve diferença significativa entre eles, porém no tempo 15 min obteve-se resultado de 100%, sendo de acordo com o recomendado e houve menor variação nos resultados, dando maior precisão as análises.

Para Reis (2018), adotou-se a agitação tipo vortex, que apesar de não apresentar variação significativa no resultado com agitação e sem, aplicou-se para garantir a completa extração do analito e separação das fases. Fernandez *et al* (2017), aplicou tanto vórtex quanto centrifugação para completa extração e

separação de amostra de óleo de girassol, na determinação de fenóis pelo método RP-DLLME.

Em pesquisas realizadas por Santos (2017), a fim de viabilizar a homogeneização e posterior separação das fases, foram realizados teste com agitação em vórtex e sem, onde ficou evidente que para testes com agitação obtiveram-se melhores respostas de microextração. Para Lourenço (2016), ao analisar 5, 10 e 15 min como tempo de centrifugação, optou-se por adotar 15 minutos como tempo ideal, dado a boa recuperação do analito de biodiesel.

5.1.8 Determinação da curva de calibração do AAS

A curva foi definida de acordo com a proximidade da concentração de leitura obtida com a amostra teste, apresentando curva de boa precisão e leitura das soluções de referência aquosas com com concentração 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 1,25; 1,50; 1,75 e 2,00 mg L⁻¹.

5.2 Validação do método RP-DLLME para determinação de lítio em graxa lubrificante automotiva

5.2.1 Resultados de recuperação entre o método oficial e RP-DLLME

Após teste de tukey, não foi constatada diferença significativa entre as amostras 2 e 3; e 2 e 6. As demais apresentaram diferença significativa entre si, sendo a amostra 1 a que apresentou maior recuperação e teor de lítio em sua composição excedendo o parâmetro 100%, a amostra 3 a que apresentou menor recuperação de lítio e a amostra 4 a mesma amostra teste utilizada na determinação dos parâmetros ideais de trabalho que apresentou recuperação de 100% comparado ao anteriormente encontrado pelo método oficial.

Tabela 2. Recuperação do lítio através do preparo de amostra pelo método oficial por calcinação e pelo método RP-DLLME.

Amostra	Resultado Calcinação (mg kg⁻¹)	Desvio padrão	Resultado RP-DLLME (mg kg⁻¹)	Desvio padrão	Recuperação (%)
1	2838	88	2863	5	101%
2	1705	82	1533	44	90%
3	1583	86	1415	20	89%
4	1852	86	1854	7	100%
5	1726	35	1589	10	92%
6	1126	38	1008	18	90%

Fonte: Autoria própria (2021).

De acordo com os resultados obtidos, tem-se que o método proposto RP-DLLME apresenta recuperações semelhantes as recuperações obtidas pelo método oficial, sendo que, as recuperações variaram de 89 a 101%, para ao RSD tem-se precisão superior a 8%. Pode-se notar também que o desvio padrão obtido no método RP-DLLME é menor comparado com o desvio das recuperações pelo método oficial de calcinação.

5.2.2 Curva de calibração e faixa linear

Para completa validação do método foi verificada a construção da curva de calibração do equipamento AAS, de acordo com método proposto pelo INMETRO (2020). Para calibração em AAS, foram preparadas e utilizadas soluções de referências aquosas de diferentes concentrações, preparadas com solução HNO³ 0,5%. Desta forma, na determinação de lítio em graxa lubrificante obteve-se coeficiente de correlação linear - R² de 0,9923 (linear), com equação da reta $y=0,5084x+0,0997$ em faixa linear de 0,25 – 2,00 mg L⁻¹. A validação do método visa garantir que as medições obtidas expressem valores mais próximos possíveis dos reais, validando a eficácia do método. O coeficiente de correlação linear é obtido através da relação entre a concentração do analito e a absorbância apresentada pelo equipamento (GONZALEZ *et al*, 2007).

5.2.3 Limites de detecção e quantificação

Determinados a partir do branco da amostra, os LD e LQ foram calculados conforme recomendado pelo INMETRO (2020). Foram realizadas medidas de branco (n=10). Os resultados obtidos foram, LD 0,04 mg Kg⁻¹ e LQ 0,11 mg Kg⁻¹ considerando massa de 0,25 g e aferição para 5 mL.

Até a presente data não possui legislação vigente que dispõe de limites máximos aceitáveis para LD e LQ na determinação de lítio em graxa lubrificante.

5.3 Condições para aplicação de RP-DLLME em graxa lubrificante de lítio

Dados os resultados obtidos com os parâmetros ideais para preparo de amostras e determinação de lítio em graxa lubrificante automotiva pelo método RP-DLLME leitura por FAAS, temos as seguintes condições encontradas na tabela 3.

Tabela 3. Condições aplicadas ao preparo de amostra para determinação de lítio em graxa lubrificante autimotiva pelo método RP-DLLME para posterior leitura em absorção atômica.

Parâmetros	Condições encontradas
Massa da amostra	0,25 g
Solvente	Xileno; 500 µL
Agente dispersor	Isopropanol
Agente extrator	HNO ₃ , 3 mol L ⁻¹
Volume mistura dispersor/extrator	300 µL / 200 µL (v/v)
Temperatura banho maria	65 °C
Tempo de banho maria	40 min
Centrifugação	15 min a 6000 rpm
Frequência analítica	35 amostras, 3 horas

Fonte: Autoria própria (2021).

A aplicação desses parâmetros foi efetiva para a determinação de lítio nas diferentes amostras de graxas.

6 CONCLUSÕES

O método RP-DLLME aplicado a matriz de graxa lubrificante de lítio automotiva para a determinação do elemento lítio se mostrou eficaz quando utilizando os parâmetros mencionados. Para o preparo de amostra foi utilizado 0,25 g de amostra de graxa com 500 µL de solvente xileno, aquecidos em banho maria (65 °C por 10 min). Como agente dispersor, utilizou-se isopropanol (300 µL) e agente extrator HNO₃ 3,0 mol L⁻¹ (200 µL), sendo 500 µL aplicado da mistura de solventes. A mistura final obtida permaneceu em banho maria (65 °C por 20 min), e foi centrifugada (6000 rpm por 15 min), para então retirar a parte da amostra com auxílio de pipeta e transferindo para diluição e posterior leitura por AAS.

O estudo contribuiu para a área ambiental de forma que miniaturiza o método, tornando-o um método sustentável que se enquadra nos âmbitos da química analítica verde. As técnicas miniaturizadas estão em constante aprimoração e a busca por métodos viáveis ambientalmente e economicamente tem sido crescente.

A miniaturização da técnica RP-DLLME utilizando microtubos, aplicada a determinação de lítio na matriz de graxa lubrificante automotiva não impediu que o trabalho apresentasse bons resultados de recuperação, variando de 89 a 101% de recuperação, e ainda contribui para a minimização na geração de resíduos tóxicos e contaminação ambiental.

O método apresenta inúmeras vantagens, como, otimização de tempo, menor gasto com amostra, reagentes e soluções, menor utilização de mão de obra, custo reduzido, minimização na geração de poluentes, entre outros estando de acordo com os princípios da Química Analítica Verde.

7 REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA - ABIQUIM. **Anuário Brasileiro da Indústria da Química**. São Paulo, 2012.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. **Boletim programa de monitoramento de de lubrificantes**. Superintendência de Biocombustíveis e qualidade de produtos. Rio de Janeiro, 2017.

_____. ANP. **Resolução ANP nº 804 de 23.12.2019 - DO 30.12.2019**. Disponível em < <https://www.in.gov.br/web/dou/-/resolucao-n-804-de-20-de-dezembro-de-2019-234968902> >. Acesso em 15 de Fevereiro de 2021.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **ABNT-NBR 10004: Resíduos sólidos – Classificação**. Rio de Janeiro, 2004.

ALCANTARA, G. K. S.; CALIXTO, L. A.; MORAES, L. A. B.; QUEIROZ, H. C. Q.; OLIVEIRA, A. R. M.; GAITANI, C. M. **Determination of Levetiracetam in human plasma by dispersive liquid-liquid microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry**. Journal of Analytical Methods in Chemistry. 12. 2016.

AL-SAIDI, H. M.; EMARA, A. A. A. **The recent developments in dispersive liquid-liquid microextraction for preconcentration and determination of inorganic analytes**. Journal of Saudi Chemical Society. 18, 745-761. 2014.

ASSOCIAÇÃO DE PROTEÇÃO AO MEIO AMBIENTE DE CIANORTE - APROMAC. **Gerenciamento de Óleos Lubrificantes**. Guia básico. 2007.

ARAL H, VECCHIO-SADUS A. **Toxicity of lithium to humans and the environment--a literature review**. Ecotoxicol Environ Saf, 70, 349-356. 2008

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **D3340-07 - Standard Test Method for Lithium and Sodium in Lubricating Greases by Flame Photometer.**

_____ASTM. **D7303-17 – Standard Test Method for Determination os Metals in Lubricating Greases by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry.**

BARBISAN, F. **A ação anti-inflamatória do lítio é influenciada por fatores genéticos, nutricionais e fármacos antidepressivos: estudo *in vitro*.** Tese de doutorado. Universidade Federal de Santa Maria. Centro de ciência da saúde. 2017

BEIK, J. V. **Microextração líquido-líquido dispersiva para determinação de Bisfenol em amostras de água por cromatografia líquida de alta eficiência.** Trabalho de conclusão de curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Departamento acadêmico de tecnologia em alimentos. 2017.

BRAGA, P. F. A.; FRANÇA, S. C. A.; SANTOS, R. L. C. **Panorama da Indústria de Lítio no Brasil.** II Simpósio de Minerais Industriais do Nordeste. Campina Grande – Paraíba. 2010.

BRAGA, P. F. A.; FRANÇA, S. C. A. **Lítio: Um mineral estratégico.** Centro de tecnologia mineral - CETEM. 24-30. 2013.

BRAGA, P. F. A.; FRANÇA, S. C. A.; SILVA, T. T.; ROSALES, G. D. **Uma alternativa para extração de lítio de pegmatitos.** XXVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Poço de Caldas – MG. 2015.

BORGES, D. L. G.; CURTIUS, A. J.; WELZ, B.; HEITMANN U. **Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua.** Universidade Federal da Santa Catarina. Departamento de Química. Revista Analytica, 18. 2005.

CARVALHO, G. M.; SPENGLER, P.; MOURÃO, R. C. **Avaliação do programa de gerenciamento de resíduos sólidos**. IV Congresso brasileiro de gestão ambiental. 2013.

CASTRO, V. P.; ZUKOWSKI JUNIOR, J. C.; SERRA, J. C. V. **IMPACTOS AMBIENTAIS NEGATIVOS DA MANUTENÇÃO DE MÁQUINAS EM PORTO NACIONAL – TOCANTINS**. Universidade Federal de Tocantins. Revista de Engenharia Ambiental do Espírito Santo do pinhal. 8, 050-064. 2011.

CHISVERT, A.; BENEDÉ, J. L.; PEIRÓ, M.; PEDRÓN, I.; SALVADOR, A. **Determinação de N-nitrosodietanolamina em produtos cosméticos por microextração líquido-líquido dispersiva de fase reversa seguida de cromatografia líquida**. Talanta Journal, 166, 81-86. 2017.

CHUI, Q. S. H.; ZUCCHINI, R. R. **Qualidade de medições em química analítica. Estudo de caso: determinação de cádmio por espectrofotometria de absorção atômica com chama**. Química nova, 24, 374-380. 2000.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. **Resolução nº 362 de 23.06.2005 – DOU nº 121 de 27.06.2005**. Disponível em <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=466>>. Acesso em 05 de Janeiro de 2021.

_____. CONAMA. **Resolução nº 357 de 17.03.2005 – DOU 18.03.2005**. Disponível em <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 05 de Janeiro de 2021.

FRANCO, L. G. **Cromatografia Verde**. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Estadual Paulista. Departamento de química. 2015.

FERNANDEZ, E.; VIDAL L.; CANALS, A. **Rapid determination of hydrophilic phenols oil by vortex-assisted reversed-phase dispersive liquid-liquid microextraction and screen –printed carbon electrodes**. Talanta, 181, 44-51. 2017.

GITINARA, L. L. **Avaliação do Processo de Extração Líquido-Líquido com a adição de Sais para Recuperação e Purificação de Ácidos Orgânicos**. Tese de doutorado. Universidade Estadual de Campinas-SP. Departamento de processos químicos. 2007.

GOMES, R. N.; LIMA, P. S.; KURIYAMA, S. N.; FIDALGO NETO, A. A. **Desenvolvimento da química verde no cenário industrial brasileiro**. Revista Fitos, edição especial, 80-89. 2018.

GONZALEZ, A. G.; HERRADOR, M. A. **Um guia prático para validação de método analítico, incluindo incerteza de medição e perfis de precisão**. Química analítica, 26, 227-238. 2007

GROSSI, P. **Desenvolvimento e aplicação de técnicas miniaturizadas de preparo de amostra para análises via GC-MS**. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo. Instituto de química. 2009

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

HEIDER, M. **Cenários do lítio no Brasil**. Mapa da mina – Os principais projetos de exploração e produção mineral do Brasil. Revista INTHEMINE. Disponível em: <<https://www.inthemine.com.br/site/cenarios-do-litio-no-brasil/>>. Acesso em 21 de Abril de 2021.

INSTITUTO DE DESENVOLVIMENTO DA MINERAÇÃO - IDM. **Lítio**. Disponível em: <<https://idmbrasil.org.br/item/litio/112/>>. Acesso em: 20/03/2021.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA – INMETRO. **Orientações sobre validação de métodos analíticos DOQ – CGCRE - 008**. Revisão 09 de Junho de 2020.

KALSCHNE, D. L.; CANAN, C.; BEATO, M. O.; LEITE, O. D.; FLORES, E. L. M. **A new and feasible analytical method using reversed-phase dispersive liquid-liquid microextraction (RP-DLLME) for further determination of Niquel in Hydrogenated vegetable fat.** Talanta, 208, 2020.

KRUG, J. F.; NÓBREGA, J. A.; OLIVEIRA, P. V. **Espectrometria de absorção atômica – Fundamentos e atômização com chama.** 2004.

KRUG, F. J. **Métodos de preparo de amostras.** 1ª edição. Piracicaba. 13-15. 2008.

LAJUNEN, L. H. J.; PERÄMÄKI, P. **Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission.** Royal Society of Chemistry. RS.C. 2004.

LOURENÇO, E. C.; **Desenvolvimento de método empregando microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa para determinação de Na, K, Ca e Mg em biodiesel.** Dissertação de mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de pós-graduação em tecnologias ambientais. 2016

LOURENÇO, E. C.; EYNG, E.; BITTENCOURT, P. R. S.; DUARTE, F. A.; PICOLOTO, R. S.; FLORES, E. L. M. **A simple, rapid and low cost reversed-phase dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of Na, K, Ca and Mg in biodiesel.** Talanta, 199, p. 1-7, 2019.

LUIZ, A. L.; MACIEL, E. V. S.; LANÇAS, F. M. **Uma abordagem conceitual das técnicas miniaturizadas de preparo de amostra e suas aplicações na análise de resíduos e contaminantes em matrizes alimentares.** Scientia Chromatographica, 7, 157-182. 2015.

MARTINS, L. M. P.; OLIVEIRA, D. P. S.; SILVA, R.; VIEGAS, H. M. C.; VILLAS BOAS, R. C. **Valorização de Pegmatitos Litiníferos.** Direção Geral de Energia e Geologia. Lisboa, Portugal. 2011.

MARTINS, M. L.; PRIMEL, E. G.; CALDAS, S. S.; PRESTES, O. D.; ADAIME M. B.; ZANELLA, R. **Microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME): Fundamentos e aplicações**. Scientia Chromatographica, 4, 35-51. 2012

MEIRELLES, S. L. **Química verde: a indústria química e seus impactos na indústria da construção**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Programa de pós-graduação em tecnologia de processos químicos e bioquímicos. 2009.

MOREIRA, B. J.; YOKOYA, J. M. C.; GAITANI, C. M. **Microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME): fundamentos, inovações e aplicações biológicas**. Scientia Chromatographica, 6, 186-204. 2014

MOREIRA, G. C.; GONÇALVES, C. C.; FRANCA, S. C. A.; BRAGA, P. F. A. **Uma nova rota tecnológica para a produção de hidróxido de lítio a partir de minério de espodumênio**. Holos, vol 6, 162-169. 2017.

MOREANO, M. R.; RECALDE, C. D.; DE LA PUERTA, C. N. **Desenvolvimento de métodos miniaturizados de preparação de amostras para o estudo de vários analitos em diferentes matrizes**. Tese de dissertação. Universidade de Zaragoza, Espanha. 2013.

NASCIMENTO, M.; SANTOS, R. L.; BRAGA, P. F. A.; FRANÇA, S. C. A. **Minerais estratégicos, terras raras e lítio**. Academia brasileira de ciências. Centro de tecnologia Mineral – CETEM. 2016.

NUNES, H. S. **Avaliação da viabilidade econômica e ambiental da regeneração do óleo lubrificante: estudo de caso no setor de manutenção de equipamentos da mina de Carajás, Pará**. Dissertação de mestrado. Instituto Tecnológico Vale. Programa de Mestrado Profissional em Uso Sustentável de Recursos Naturais em Regiões Tropicais do Instituto Tecnológico Vale Desenvolvimento Sustentável (ITV DS). 2016.

PEREIRA, C. S.; GONÇALVES, C. C.; MOREIRA, G. C.; ALEXANDRE, K. C. B.; BRAGA, P. F. A. **Refino de compostos de lítio grau técnico para usos em baterias de ion-Li**. *Holos*, 6, 180-187. 2017.

RATÃO, N. T. **Graxa de poliuréia - estudo da compatibilidade da poliuréia, polialfaolefina e politetrafluoretileno irradiado para melhoria da lubricidade e estabilidade**. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo. Instituto de Pesquisas energéticas e nucleares. 2013.

REIS, P. K. **Microextração líquido-líquido dispersiva em fase Reversa assistida por vórtex para determinação de Fe, Mg e Zn em óleos vegetais por espectrometria de Absorção atômica**. Dissertação de mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de pós-graduação em química. 2018.

REZAEI, M.; YAMINI, Y.; FARAJI M. **Evolution of dispersive liquid-liquid microextraction method**. *Journal of Chromatography A*, 1217 (16), 2342-2357. 2010.

RODRIGUES, B. S.; PADULA, R. **Geopolítica do Lítio no século XXI**. *Revista Brasileira de estratégia e relações internacionais*, 6, 197-220. 2017.

RONALD, L. H. **Understanding the basics of grease**. *Reliability center*, 1-4. 2013.

ROSA, F. C. **Dispersive liquid-liquid microextraction: An efficient approach for the extraction of Cd and Pb from honey and determination by flame atomic absorption spectrometry**. *Microchemical Journal*, 123, 211-217. 2015.

SANTOS, M. C. **Microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa para determinação de zinco em óleos vegetais por espectrometria de absorção atômica**. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Departamento acadêmico de tecnologia em alimentos. 2017.

SANTOS, L. L.; BIESEKI, L.; BERTOLINO, L. C.; OLIVEIRA, M. S. M.; MARIBONDO, R.; PERGHER, S. B. C.; CAMPOS, V. M. J. S.; SANTOS, W. H.

Valorização da cadeia produtiva do lítio – Alternativas sustentáveis para extração de lítio do espodumênio, 14-27. 2020.

SINIR – Sistema nacional de informações sobre a gestão dos resíduos sólidos. **Óleos lubrificantes usados ou contaminados – Ciclo da logística reversa**. Disponível em < <https://sinir.gov.br/logistica-reversa/63-logistica-reversa/479-oluc>>. Acesso em: 15 de Janeiro de 2021.

SILVA, M. F. **Desenvolvimento de métodos miniaturizados de preparação de amostras para o estudo de vários analitos em diferentes matrizes**. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo. Instituto de química de São Carlos. 2015.

SILVA, K. R. N. **Avaliação da Microextração Líquido-Líquido Dispersiva Reversa como estratégia para o preparo de amostra de biodiesel para determinação de Ca, Mg, Na e K por espectrometria atômica**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal da Grande Dourados. Programa de Pós graduação em Química. 2017.

SPIETELUN, A.; MARCINKOWSKI, L.; GUARDIA, M.; NAMIEŚNIK, J. **Green aspects, developments and perspectives of liquid phase microextraction techniques**. Talanta Journal, 119, 34–45. 2014.

TAKASHIMA, G. M. S. **Microextração líquido-líquido dispersiva em fase reversa para a determinação de cobre, cromo e níquel em biodiesel por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de pós-graduação em Química. 2017.

ZABOTTO, A. R. **Estudos sobre impactos ambientais – uma abordagem contemporânea**. Fundação de estudos e pesquisas Agrícolas e Florestais, 109-128 2019.