

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA
DO RIO DE JANEIRO



Vanessa Breder Valente Zanatta

**Validação do Método de Ensaio de
Quantificação do Teor de ZDDP em Óleos
Lubrificantes por Espectrofotometria de
Infravermelho**

Dissertação de Mestrado

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

Orientador: Prof. José Marcus de Oliveira Godoy
Co-orientadora: Dra. Roberta Miranda Teixeira

Rio de Janeiro
Setembro de 2009



Vanessa Breder Valente Zanatta

**Validação do Método de Ensaio de
Quantificação do Teor de ZDDP em Óleos
Lubrificantes por Espectrofotometria de
Infravermelho**

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

Prof. José Marcus de Oliveira Godoy

Orientador

Departamento de Química – PUC-Rio

Dra. Roberta Miranda Teixeira

Co-orientadora

Companhia Brasileira de Petróleo Ipiranga

Profa. Judith Felcman

Departamento de Química – PUC-Rio

Profa. Roberta Lourenço Ziolli

Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 04 de setembro de 2009

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

Vanessa Breder Valente Zanatta

Graduou-se em Química – Bacharelado e Licenciatura – pela Universidade Federal de Juiz de Fora em 2006. Estagiou na Embrapa Gado de Leite de Juiz de Fora e desde dezembro de 2007 trabalha no Centro de Tecnologia Aplicada e da Qualidade da Companhia Brasileira de Petróleo Ipiranga em análises de lubrificantes e combustíveis.

Ficha Catalográfica

Zanatta, Vanessa Breder Valente

Validação do método de ensaio de quantificação do teor de ZDDP em óleos lubrificantes por espectrofotometria de infravermelho / Vanessa Breder Valente Zanatta; orientador: José Marcus de Oliveira Godoy; co-orientadora: Roberta Miranda Teixeira. – 2009.

69 f.; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Química)-Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Validação. 3. Infravermelho. 4. ZDDP. 5. Fósforo. 6. Óleo lubrificante. I. Godoy, José Marcus de Oliveira. II. Teixeira, Roberta Miranda. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. IV. Título.

CDD: 540

Em primeiro lugar a Deus, por mais uma conquista.

À minha mãe Eliete que sempre lutou para que a minha formação fosse a melhor possível.

Em especial ao meu marido Fernando, pelo apoio, estímulo, carinho e compreensão nos meus momentos ausentes.

Aos meus sogros Conceição e Zanatta pela força e apoio desde o início.

Agradecimentos

Aos meus orientadores Godoy e Roberta pela orientação, estímulo, dedicação, amizade, sabedoria, competência e humildade em ensinar.

À Ipiranga–CTAQ e à PUC-Rio sem os quais nada disso teria acontecido.

Ao Gerente Técnico, Sérgio Viscardi, pela confiança e credibilidade.

Ao Nelson Ribeiro pelas explicações e esclarecimentos para realização deste trabalho.

Às minhas chefes Roberta e Rosana pela amizade, confiança, apoio e incentivo.

A todos os amigos do CTAQ que me ajudaram cada um de uma forma peculiar: Bira, Tatiana, Lucas, Gisele, Maristela, João, Laila e Roberta (estagiária).

Aos amigos da PUC-Rio: Jorge Rocha, Maurício Dupim e Roberta Lório pelo carinho e apoio dado a este trabalho.

À professora Judith Felcman por ter cedido seu laboratório para realização de alguns testes para realização deste trabalho, com grande apoio do técnico Jorge.

Às professoras que participam da Comissão Examinadora.

À minha família, que sempre me incentivou e apoiou em todos os momentos.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para que este trabalho fosse realizado.

Resumo

Zanatta, Vanessa Breder Valente; Godoy, José Marcus de Oliveira. **Validação do Método de Ensaio de Quantificação do Teor de ZDDP em Óleos Lubrificantes por Espectrofotometria de Infravermelho.** Rio de Janeiro, 2009. 69p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Este trabalho teve como objetivo desenvolver e validar uma metodologia analítica para a determinação da concentração de ZDDP em óleos lubrificantes por espectrofotometria na região do infravermelho. Optou-se por expressar a concentração de ZDDP baseada no teor de fósforo, devido à necessidade de comparação com técnicas analíticas que determinam o total deste elemento. O método desenvolvido foi capaz de determinar o teor de fósforo por espectrofotometria na região do infravermelho na faixa de 0,0770 a 0,1500 % m/m, o que representa em torno de 0,96 a 1,87 % m/m em termos dos aditivos ZDDP estudados. As leituras foram realizadas com dez varreduras em absorbância, na faixa de número de onda 1100 - 900 cm^{-1} , resolução 0,5 cm^{-1} , em célula de selenito de zinco (ZnSe) com caminho óptico 0,10 mm. As curvas analíticas foram construídas utilizando-se regressão linear pelo método dos mínimos quadrados. Amostras reais foram analisadas e os resultados obtidos comparados com os obtidos pela técnica de ICP-OES. A validação foi realizada avaliando-se os seguintes parâmetros: faixa de trabalho, faixa linear de trabalho e linearidade, sensibilidade, especificidade e seletividade, exatidão e tendência (bias), precisão, robustez e incerteza de medição. Com base nos resultados obtidos foi possível utilizar a metodologia no controle de qualidade de produtos cuja formulação seja composta de ZDDP. A análise estatística demonstrou que não existe diferença significativa entre as técnicas estudadas (ICP-OES e IR), considerando-se as faixas e os produtos em questão. Foi aplicado o teste t-Student para comparar o valor certificado da concentração de fósforo de um MRC (NIST 1848) com os valores obtidos utilizando o método proposto. A análise estatística dos resultados apontou que não existe diferença significativa entre o valor da concentração de fósforo certificada e o valor encontrado.

Palavras-chave

Validação; infravermelho; ZDDP; fósforo; óleo lubrificante.

Abstract

Zanatta, Vanessa Breder Valente; Godoy, José Marcus de Oliveira (Advisor). **Method Validation of ZDDP Quantification in Lubricating oil by Infrared Spectrometry**. Rio de Janeiro, 2009. 69p. MSc. Dissertation - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

This study aimed to develop and validate an analytical method for determining the concentration of ZDDP in lubricating oils by infrared spectrometry. We chose to express the concentration of ZDDP based on phosphorus content, due to the need for comparison with analytical techniques that determine the total of this element. The method was able to determine the level of phosphorus by spectrometry in the infrared range from 0.0770 to 0.1500% m/m, this represents around 0.96 to 1.87% m/m of the ZDDP additives studied. Data was obtained with ten scans in absorbance in the range of wave number 1100 - 900 cm^{-1} , resolution 0.5 cm^{-1} , using zinc selenite cell (ZnSe) with 0.10 mm optical path. The analytical curves were constructed using a linear regression by the method of least squares. Real samples were analyzed and the results were compared with those obtained by the technique of ICP-OES. Validation was carried out evaluating the following parameters: specificity and selectivity, working range, linear working range and linearity, sensitivity, accuracy and tendency (bias), accuracy, robustness and uncertainty of measurement. Based on the results were possible to use the methodology in quality control of products whose formulation is composed of ZDDP. Statistical analysis showed that no significant difference between the techniques studied (ICP-OES and IR), considering the range and the products in question. We applied the Student t-test to compare the certified value of the concentration of phosphorus of a MRC with the values obtained using the proposed method. Statistical analysis of results showed that no significant difference between the value of the concentration of phosphorus and the certified value found.

Keywords

Validation; infrared; ZDDP; phosphorus; lubricating oil.

Sumário

1. Introdução	16
1.1. Petróleo	16
1.2. Lubrificantes	18
1.3. Dialquilditiofosfato de zinco	19
1.3.1. ZDDPs como Aditivo Lubrificante	20
1.3.2. ZDDP como Antioxidante	23
1.3.3. ZDDP no Motor	23
1.3.4. Avaliação das Estruturas do ZDDP	23
1.4. Aditivos	24
1.5. Ipiranga	25
1.6. Infravermelho	25
1.7. Métodos para determinação de fósforo em óleos lubrificantes:	30
1.8. Validação de Métodos Analíticos	31
1.8.1. Histórico	33
1.8.2. Parâmetros de Validação	34
2. Objetivos	36
2.1. Objetivo Geral	36
2.2. Objetivos Específicos	36
3. Material e Métodos	37
3.1. Aditivos	37
3.2. Equipamento	37
3.3. Amostras Estudadas	39
3.4. Procedimento de determinação de ZDDP por infravermelho	40
3.5. Material de Referência Certificado - MRC	40
3.6. Procedimento para a determinação de fósforo em óleos	

lubrificantes por ICP-OES	41
4. Resultados e Discussão	42
4.1. Espectro de Infravermelho dos Aditivos	42
4.2. Validação do Método	44
4.2.1. Definições	45
4.2.1.1. Faixa de trabalho, Faixa linear de trabalho e Linearidade	45
4.2.1.2. Sensibilidade	45
4.2.1.3. Especificidade e Seletividade	45
4.2.1.4. Exatidão e Tendência	45
4.2.1.5. Precisão	46
4.2.1.6. Robustez	46
4.2.1.7. Incerteza de Medição	46
4.2.1.8. Limite de detecção (LD) e Limite de quantificação (LQ)	46
5. Resultados e Discussão	47
5.1.1. Faixa de trabalho e Faixa linear de trabalho	47
5.1.2. Sensibilidade	49
5.1.3. Especificidade e Seletividade	50
5.1.3.1. Efeito dos Aditivos	50
5.1.3.2. Efeito dos Óleos Básicos	52
5.1.4. Exatidão e Tendência	53
5.1.5. Precisão	55
5.1.6. Robustez	56
5.1.7. Incerteza de Medição	57
5.1.8. Limite de detecção (LD) e Limite de quantificação (LQ)	61
6. Aplicações a amostras reais	63
7. Conclusão	65
8. Referências bibliográficas	66

Lista de figuras

Figura 1 - Cronologia do desenvolvimento de algumas classes de aditivos lubrificantes (Spikes, 2004)	21
Figura 2 - Estrutura do ZDDP, R pode ser um grupo alquil primário ou secundário, ou um grupo aril (Gellman <i>et al.</i> , 2002)	22
Figura 3 - Estrutura do dialquilditiofosfato de zinco monomérico (Smokefoot, 2008)	22
Figura 4 - Estrutura para o ZDDP sugerida por Heilweil (forma monomérica) e Gallopoulos, respectivamente (Armstrong <i>et al.</i> , 1996)	22
Figura 5 - Introdução à Espectroscopia (Abrams, 1993)	26
Figura 6 - Níveis de energias vibracionais	28
Figura 7 - Desenho esquemático	29
Figura 8 - Foto do equipamento Spectrum 100, PerkinElmer	38
Figura 9 - Foto do autoamostrador Liquid Autosampler acoplado ao equipamento Spectrum 100	38
Figura 10 - Espectro do Material de Referência Certificado diluído para uma concentração de fósforo de 0,0795% m/m	41
Figura 11 - ____ Filme do Aditivo X. Concentração de fósforo: 8,15 % m/m	42
Figura 12 - ____ Filme do Aditivo Y. Concentração de fósforo: 8,00 % m/m	43
Figura 13 - Espectro sobreposto dos Aditivos X e Y	44
Figura 14 - Curva analítica do Aditivo X com faixa de número de onda de 1025 – 957 cm ⁻¹	47
Figura 15 - Espectros sobrepostos da curva analítica do Aditivo X	48
Figura 16 - Curva analítica do Aditivo Y com faixa de número de onda de 1025 – 957 cm ⁻¹	48

Figura 17 - Espectros sobrepostos da curva analítica do Aditivo Y	49
Figura 18 - Espectros sobrepostos	52
Figura 19 - Espectros sobrepostos do Lubrificante F com os óleos básicos	53
Figura 20 - Diagrama Ishikawa ou “espinha de peixe”	58
Figura 21 - Curva analítica do Aditivo X	59

Lista de tabelas

Tabela 1 - Análise elementar do óleo cru típico (% em peso)	18
Tabela 2 - Segundo os boletins técnicos dos produto	37
Tabela 3 - Concentração de fósforo em óleo lubrificante, segundo o Boletim Técnico do produto Ipiranga – Aditivo Y	39
Tabela 4 - Concentração de fósforo em óleos lubrificantes, segundo os Boletins Técnicos dos produtos Ipiranga – Aditivo X	39
Tabela 5 - Dados fornecidos pelo software Beer's Law (PerkinElmer) através da curva analítica com número de onda de 1025-957 cm^{-1}	50
Tabela 6 - Óleos lubrificantes Ipiranga com as respectivas concentrações de fósforo com e sem o aditivo X e sua respectiva contribuição relativa	51
Tabela 7 - Óleos lubrificantes Ipiranga com as respectivas concentrações de fósforo com e sem o Aditivo Y e sua respectiva contribuição relativa	51
Tabela 8 - Concentração de fósforo obtida para o MRC (% m/m)	54
Tabela 9 - Comparação entre a concentração normalizada de fósforo (% m/m) do MRC na curva do Aditivo X, na curva do Aditivo Y e o bias	54
Tabela 10 - Comparação entre resultados de análises realizadas no mesmo dia e em dias diferentes	55
Tabela 11 - Concentrações dos óleos lubrificantes lidas na curva analítica no mesmo aditivo em que foi preparado e no outro aditivo e suas respectivas faixas de especificação	56
Tabela 12 - Concentração do óleo lubrificante lida na curva	

analítica no mesmo aditivo em que foi preparado e no outro aditivo e sua respectiva faixa de especificação	56
Tabela 13 - Concentração do Material de Referência Certificado (% m/m) obtida pela curva do Aditivo X e do Aditivo Y numa faixa de 1025 – 957 cm ⁻¹ e o seu valor esperado	57
Tabela 14 - Dados para construção da curva analítica do Aditivo X	59
Tabela 15 - Comparação da concentração obtida entre as técnicas de infravermelho e ICP-OES	63

Lista de quadros

Quadro 1 - Frações típicas do petróleo	17
Quadro 2 - Parâmetros de validação conforme o tipo de ensaio	34