

## 1. Introdução

### 1.1. Petróleo

A origem da palavra petróleo é latina; de *petra* (pedra) e *oleum* (óleo). O petróleo no estado líquido é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e cor variando entre o negro e o castanho claro. Não existe, até hoje, unanimidade sobre a origem do petróleo (Thomas, 2001; Carreteiro *et al.*, 2006).

#### **Teoria Inorgânica:**

O petróleo teria sido produzido no interior da Terra pela ação de elevada temperatura e pressão sobre minerais; o carbono e o hidrogênio teriam, então, se combinado, formando os hidrocarbonetos constituintes do petróleo (Carreteiro *et al.*, 2006).

#### **Teoria Vegetal:**

De acordo com esta teoria, matérias vegetais teriam sido cobertas por uma camada de material impermeável; com o ar sendo excluído, sobreveio a fermentação e a lenta deterioração durante centenas de milhares de anos que transformou a matéria vegetal em petróleo. Esta teoria é defendida até hoje por vários geólogos (Carreteiro *et al.*, 2006).

#### **Teoria dos Animais Marinhos:**

Segundo esta teoria, o petróleo originou-se de pequenos animais marinhos que, na ausência de ar, transformaram-se lentamente em petróleo. A maioria dos geólogos é favorável a esta teoria.

Não fica excluída, porém, a simbiose destas duas últimas teorias como hipótese possível (Carreteiro *et al.*, 2006).

### - Histórico:

A história do campo petrolífero de Baku está ligada aos adoradores do fogo que, por volta de 600 a.C. faziam peregrinações “ao fogo” provenientes de gás natural que emergia do solo. Hoje, Baku é um dos grandes campos petrolíferos da Rússia (Carreteiro *et al.*, 2006).

A primeira notícia de destilação industrial de petróleo foi na data de 1810, em Praga, com o objetivo de obter óleo para iluminação (Carreteiro *et al.*, 2006). O petróleo é normalmente separado em frações de acordo com a faixa de ebulição dos compostos como mostra o Quadro 1, onde estão as frações típicas que são obtidas do petróleo (Thomas, 2001).

Quadro 1 - Frações típicas do petróleo

| Fração                           | Temperatura de Ebulição (°C) | Composição Aproximada                  | Usos                                                     |
|----------------------------------|------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| Gás residual                     | ---                          | C <sub>1</sub> – C <sub>2</sub>        | Gás combustível.                                         |
| Gás Liquefeito de Petróleo (GLP) | Até 140                      | C <sub>3</sub> – C <sub>4</sub>        | Gás combustível engarrafado, uso doméstico e industrial. |
| Gasolina                         | 40 – 175                     | C <sub>5</sub> – C <sub>10</sub>       | Combustível de automóveis, solvente.                     |
| Querosene                        | 175 – 235                    | C <sub>11</sub> – C <sub>12</sub>      | Iluminação, combustível de aviões a jato.                |
| Gasóleo Leve                     | 235 – 305                    | C <sub>13</sub> – C <sub>17</sub>      | Diesel, fornos.                                          |
| Gasóleo Pesado                   | 305 – 400                    | C <sub>18</sub> – C <sub>25</sub>      | Combustível, matéria-prima para lubrificantes.           |
| <b>Lubrificantes</b>             | <b>400 – 510</b>             | <b>C<sub>26</sub> – C<sub>38</sub></b> | <b>Óleos lubrificantes</b>                               |
| Resíduo                          | Acima de 510                 | Acima de C <sub>38</sub>               | Asfaltos, piches, impermeabilizantes.                    |

No mundo, o início e a sustentação do processo de busca com crescente afirmação do produto na sociedade moderna datam de 1859, quando foi iniciada a exploração comercial nos Estados Unidos. Descobriu-se que a destilação do petróleo resultava em produtos que substituíam, com grande margem de lucro, o querosene obtido a partir do carvão e o óleo de baleia, que

eram largamente utilizados para iluminação. Estes fatos marcaram o início da era do petróleo (Thomas, 2001).

No Brasil, a história do petróleo começa em 1858, quando o Marquês de Olinda assina um decreto concedendo o direito de extrair mineral betuminoso para fabricação de querosene, na Bahia. Contudo, as primeiras notícias sobre pesquisas diretamente relacionadas ao petróleo ocorrem em Alagoas em 1891, em função da existência de sedimentos argilosos betuminosos no litoral.

A Tabela 1 mostra a composição percentual aproximada dos diversos elementos químicos constituintes do petróleo (Carreteiro *et al.*, 2006).

Tabela 1 - Análise elementar do óleo cru típico (% em peso)

|                   |              |
|-------------------|--------------|
| <b>Carbono</b>    | 81 – 88 %    |
| <b>Hidrogênio</b> | 10 – 14 %    |
| <b>Enxofre</b>    | 0,01 – 5 %   |
| <b>Nitrogênio</b> | 0,00 – 1,7 % |
| <b>Oxigênio</b>   | 0,01 – 1,2 % |

## 1.2. Lubrificantes

### - Histórico:

Os óleos lubrificantes são misturas complexas de hidrocarbonetos saturados (alcanos e cicloalcanos) e aromáticos, obtidos a partir do petróleo, mediante processos de refino que visam a remoção ou redução de compostos aromáticos, sulfurados, nitrogenados, oxigenados e parafinas lineares, indesejáveis na maior parte das aplicações dos produtos lubrificantes formulados. O Brasil consome anualmente cerca de um milhão de m<sup>3</sup> de óleo lubrificante, sendo que o total de óleo lubrificante usado disponível para coleta é de aproximadamente 455.000 (m<sup>3</sup>), que equivale a 45,5% do óleo lubrificante novo consumido, desse total, cerca de cento e cinquenta mil m<sup>3</sup> é coletado para rerrefino, equivalendo a 16,67% do volume total de óleo usado. O restante é geralmente queimado ou despejado na natureza. No Brasil foi estabelecido desde outubro de 2001 a obrigatoriedade de coletar 30% do volume total comercializado por Estado (Freitas, 2003).

O óleo lubrificante está entre os poucos derivados do petróleo que não são totalmente consumidos durante seu uso, portanto, dão origem a um resíduo chamado de óleo usado. Este, por não ser facilmente biodegradável, é considerado um grande agente poluidor quando não adequadamente disposto. Após o uso os óleos lubrificantes contêm produtos resultantes da deterioração parcial dos óleos em uso, tais como compostos oxigenados (ácidos orgânicos e cetonas, por exemplo), compostos aromáticos polinucleares de viscosidade elevada, resinas e lacas. Além dos produtos da degradação do óleo básico, estão presentes no óleo usado os aditivos que foram adicionados ao óleo básico, no processo de formulação de lubrificantes e ainda não foram consumidos, metais de desgaste das máquinas lubrificadas (chumbo, cromo, bário e cádmio) entre outros (Freitas, 2003).

### 1.3.

#### Dialquilditiofosfato de zinco

O dialquilditiofosfato de zinco (do inglês: “ZDDP”, “ZnDTP”, “ZDTP” ou “ZDP”) tem sido usado por um longo período de tempo como o aditivo mais importante nas formulações de óleos lubrificantes pelas indústrias petroquímicas. Este aditivo atua como um agente antioxidante, antidesgaste, dispersante, inibidor de corrosão, detergente e de extrema pressão (Gellman, *et al.*, 2002; Armstrong, *et al.*, 1996). São amplamente utilizados como antioxidantes e protetores contra a corrosão porque são excelentes na decomposição de peróxidos e altamente termoestáveis (Carreteiro *et al.*, 2006).

O ZDDP tem sido usado por mais de 50 anos nas indústrias de lubrificantes devido ao seu baixo custo, por ser um aditivo multifuncional em óleos de motores, fluídos de transmissão, fluídos hidráulicos, óleos de engrenagem, graxas, e outras aplicações em lubrificantes (Rudnick, 2009).

Os ZDDP's primários e secundários são ambos usados nas formulações de óleos de motores, mas foi determinado que a performance do ZDDP secundário é melhor para proteção de desgaste do que o ZDDP primário. Os ZDDP's secundários são geralmente usados quando é necessário o aumento da atividade de extrema pressão. Os ZDDP's são geralmente usados em combinação com detergentes e dispersantes, melhoradores do índice de

viscosidade, antioxidantes orgânicos e depressantes de ponto de fluidez (Rudnick, 2009).

O nível de tratamento para o ZDDP em fluidos hidráulicos é menor do que os usados em óleos de motores, tipicamente em torno de 0,2 a 0,7 % em peso. Em óleos de engrenagens de automotivos, os ZDDP's são usados de 1,5 – 4 % em combinação com agentes de extrema pressão, inibidores de corrosão, inibidores de espuma, demulsificadores e detergentes (Rudnick, 2009).

Quase no final da década de 1930 houve um rápido crescimento no uso dos compostos contendo fósforo como aditivo lubrificante, especialmente os que contêm fósforo e enxofre. Os dialquilditiofosfatos de zinco são indiscutivelmente os aditivos lubrificantes mais bem sucedidos até hoje. Foram introduzidos há mais de 60 anos atrás, e são usados desde então em praticamente todos os motores a óleo (Spikes, 2004; Gellman *et al.*, 2002).

#### **1.3.1. ZDDPs como Aditivo Lubrificante**

A Figura 1 mostra o surgimento do ZDDP na cronologia do aditivo lubrificante. Lubrificantes sólidos foram os primeiros descobertos em 1918 e foram imediatamente usados para reduzir a fricção em óleos para motores marítimos. Outras classes de aditivos, incluindo depressantes de ponto de fluidez, aditivos de extrema pressão, modificadores de viscosidade, antioxidantes, inibidores de corrosão e detergentes, foram introduzidos na década entre 1930 e 1940, em resposta aos problemas práticos que surgiram no desenvolvimento da indústria automobilística da época.

Aditivos antidesgaste foram inicialmente desenvolvidos devido aos problemas para uso na aviação (Spikes, 2004).

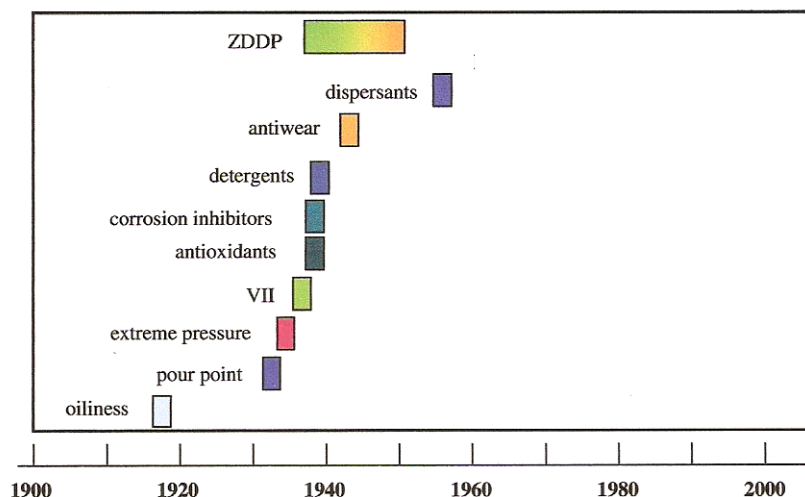
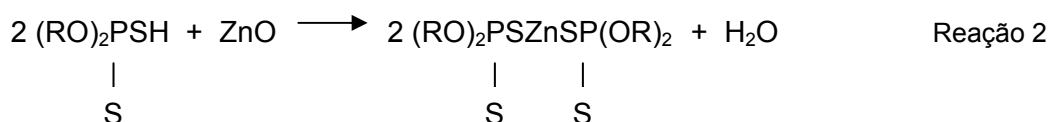
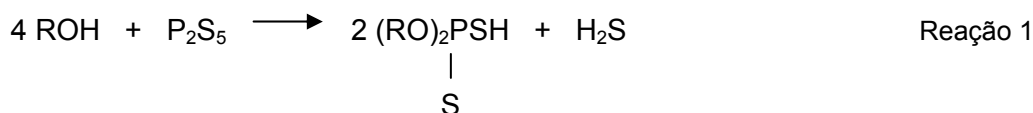


Figura 1 - Cronologia do desenvolvimento de algumas classes de aditivos lubrificantes (Spikes, 2004)

As principais funções do ZDDP são:

1. Prevenir o desgaste das superfícies de um motor;
2. Funciona como arrefecimento ou transferências médias de calor;
3. Ajuda na vedação dos anéis de compressão;
4. Suspende matéria (sujeidades), ajudando assim na limpeza do motor.

Os aditivos são necessários para melhorar o desempenho dos óleos e para repor compostos que tenham sido perdidos no refino do óleo. Os pacotes de aditivos estão presentes em torno de 10% m/m na mistura final embora possa variar dependendo da aplicação final. Os ZDDP's são usados principalmente como antioxidantes e na prevenção de desgaste. Os complexos de ZDDP's são formados pela reação de álcoois, pentasulfeto de fósforo e sais de zinco, como mostram as Reações 1 e 2 (Barnes *et al.*, 2001; Rudnick, 2009).



O ZDDP foi patenteado em 1944 por Herbert Freuler da Union Oil Company of California. É um composto organometálico que tem quatro átomos

de enxofre coordenados com átomos de zinco, possui geometria tetraédrica e estado hibridizado  $sp^3$ . O ZDDP puro, com grupos alquil de quatro carbonos ou menos, são sólidos a temperatura ambiente, com exceção do sec-butil. ZDDP com grupos aril ou alquil com mais de cinco carbonos são líquidos a temperatura ambiente (Rudnick, 2009).

As Figura 2 - Figura 4 mostram algumas formas de representação da estrutura do ZDDP, onde o radical R é diferente para cada fabricante do aditivo ZDDP.

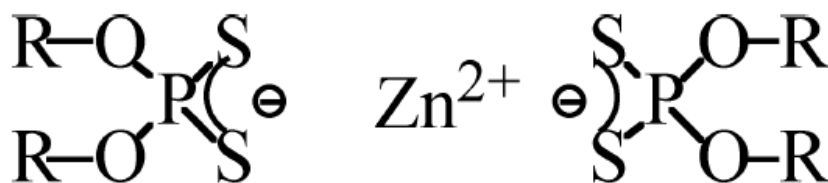
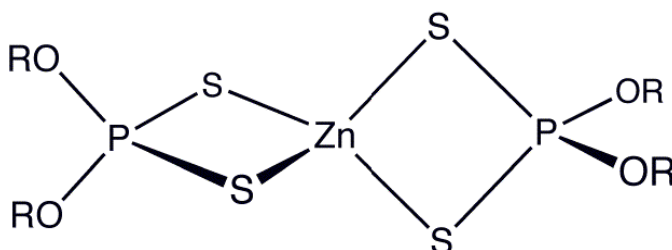


Figura 2 - Estrutura do ZDDP, R pode ser um grupo alquil primário ou secundário, ou um grupo aril (Gellman *et al.*, 2002)



R = alquil (a)

Figura 3 - Estrutura do dialquilditiofosfato de zinco monomérico (Smokefoot, 2008)

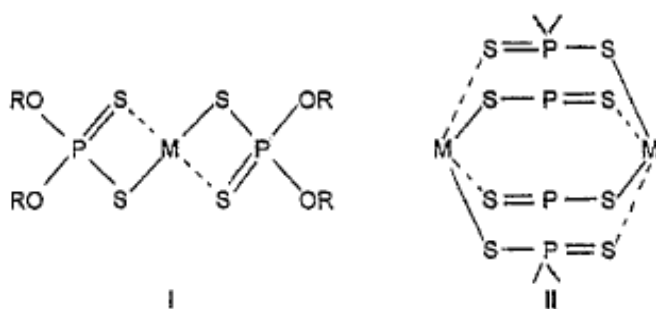


Figura 4 - Estrutura para o ZDDP sugerida por Heilweil (forma monomérica) e Gallopoulos, respectivamente (Armstrong *et al.*, 1996)

### **1.3.2. ZDDP como Antioxidante**

Antioxidantes retardam a oxidação dos óleos lubrificantes, deste modo prevenindo a formação de produtos corrosivos. Os antioxidantes atuam de dois diferentes modos, pela inibição de peróxidos ou pela captura de radicais. Os ZDDP's exibem ambos os tipos de comportamento antioxidantes. Os radicais capturados reagem com radicais peróxidos prevenindo assim propagação da cadeia de radicais livres. Os inibidores de peróxidos reagem com moléculas de hidroperóxidos prevenindo a formação de radicais peróxi. A degradação do ZDDP é muito complexa e muitos trabalhos tem sido dedicados ao entendimento de mecanismos de degradação e suas interações com outros aditivos (Barnes *et al.*, 2001).

### **1.3.3. ZDDP no Motor**

Alguns trabalhos têm tentado seguir as reações do ZDDP no ambiente do motor. Os ZDDP's foram adicionados no óleo usado e sujeitos aos testes do motor. Foi notada a formação de espécies antioxidantes capazes de atividades muito maiores do que o antioxidante original. Não foi elucidado o mecanismo detalhado das reações do ZDDP devido às dificuldades do trabalho e da complexa natureza do motor. Foi concluído que o processo de degradação era complicado, mas algumas generalizações foram feitas. O processo de degradação depende da temperatura, a qual afeta seus produtos (Barnes *et al.*, 2001).

### **1.3.4. Avaliação das Estruturas do ZDDP**

Diferenças distintas foram vistas entre ZDDP's primários, secundários e aril. O espectro registrado para o ZDDP comercial primário e secundário sugeriu que o grupo P-O-C foi retido durante a adsorção. Os autores também

comentaram nas diferenças notadas entre o espectro do ZDDP comercial (mistura do ZDDP neutro e básico) e os ZDDP's neutros puros. O grau da ligação P=S com a superfície é o fator chave na eficácia da performance antidesgaste e que IETS (Inelastic Action Tunneling Spectroscopy) é um meio adequado de triagem de inibição de desgaste (Barnes *et al.*, 2001).

Métodos computacionais foram usados para estudar a geometria, distribuições de cargas e energias relativas das várias formas de ZDDP. Foram discutidos detalhes dos comprimentos de ligação e ângulos para as formas monoméricas, neutras e básicas do ZDDP. Foi concluído que o ZDDP básico formou a estrutura mais estável (Barnes *et al.*, 2001).

#### **1.4. Aditivos**

A estabilidade de um lubrificante é afetada pelo ambiente no qual está operando, ou seja, fatores externos que influenciam diretamente o desempenho do óleo, tais como temperatura, promotores de oxidação, contaminação com água, fragmentos de combustível além de ácidos corrosivos que limitam a vida útil do lubrificante. Algumas características como a volatilidade do óleo nas condições de operação depende exclusivamente da base lubrificante escolhida e não podem ser modificadas com outras substâncias, entretanto, muitas outras propriedades são melhoradas, introduzidas ou mesmo suprimidas à base escolhida através de aditivos (Carreteiro *et al.*, 2006).

Os aditivos para óleos lubrificantes podem ser definidos como tipos especiais de produtos químicos, de composição exata e conhecida, solúveis ou dispersos no óleo, usados em concentrações adequadas, com a finalidade de reforçar algumas das qualidades dos lubrificantes, lhes ceder novas ou eliminar propriedades indesejáveis.

Os aditivos dividem-se em dois grupos:

- aqueles que modificam certas características físicas, tais como ponto de fluidez, espuma e índice de viscosidade;
- aqueles cujo efeito final é de natureza química, tais como inibidores de oxidação, detergentes, agentes de extrema pressão e outros.

A escolha dos aditivos adequados aos óleos básicos é geralmente um processo demorado e custoso, exigindo pesquisas complexas para se estabelecer as proporções corretas e os compostos mais adequados a cada tipo de óleo básico, pois não existem aditivos universalmente eficientes com todos os tipos de óleos. Mais difícil ainda, é avaliar completamente o rendimento das misturas resultantes em testes de laboratório e em provas práticas. Existem inúmeros tipos de aditivos utilizados em diversas formulações lubrificantes para diferentes finalidades (Carreteiro *et al.*, 2006).

### **1.5. Ipiranga**

O Grupo Petróleo Ipiranga, fundado em 1937 no estado do Rio Grande do Sul, atua em todo o País, nas áreas de distribuição de combustíveis e produtos químicos, petroquímica, refino de petróleo, produção de lubrificantes e asfaltos.

A Ipiranga ocupa a posição de maior distribuidora privada de combustíveis do Brasil e a segunda entre todas as distribuidoras. Foi pioneira na distribuição de gás natural veicular (GNV) no País. A Ipiranga é a terceira maior empresa do setor no Brasil e exporta para diversos países da América do Sul e África. Produz uma linha de lubrificantes para veículos e equipamentos industriais de última geração e de alta tecnologia (Carreteiro *et al.*, 2006). Em 2007, os ativos de distribuição de combustíveis e lubrificantes da Ipiranga, localizados nas regiões Sul e Sudeste, foram adquiridos pelo Grupo Ultra (Ipiranga, disponível em [www.ipiranga.com.br](http://www.ipiranga.com.br)).

### **1.6. Infravermelho**

A história da espectroscopia de infravermelho começa com Isaac Newton (1642-1727). Ele realizou um experimento no qual um feixe de luz solar passava através da janela de um quarto escuro, e depois passava por um

prisma, assim Newton mostrava que a luz branca era composta por diferentes cores.

Muito depois o Sr. Frederic Willian Herschel imaginou a existência de outros componentes da luz branca, fora da região visível. A região abaixo do espectro visível foi chamada de região infravermelha, invisível ao olho humano. Herschel precisava de um jeito para detectar isso. Ele colocou um bulbo de um termômetro capturando o feixe dessa luz infravermelha e observou que a temperatura aumentava, como mostra a Figura 5. Herschel tinha descoberto a radiação infravermelha. Finalmente em 1800, Herschel colocou uma amostra de água no caminho do feixe de infravermelho. A diferença de temperatura do feixe sem obstrução e com a amostra foi medida como a absorção da luz infravermelha (Abrams, 1993).

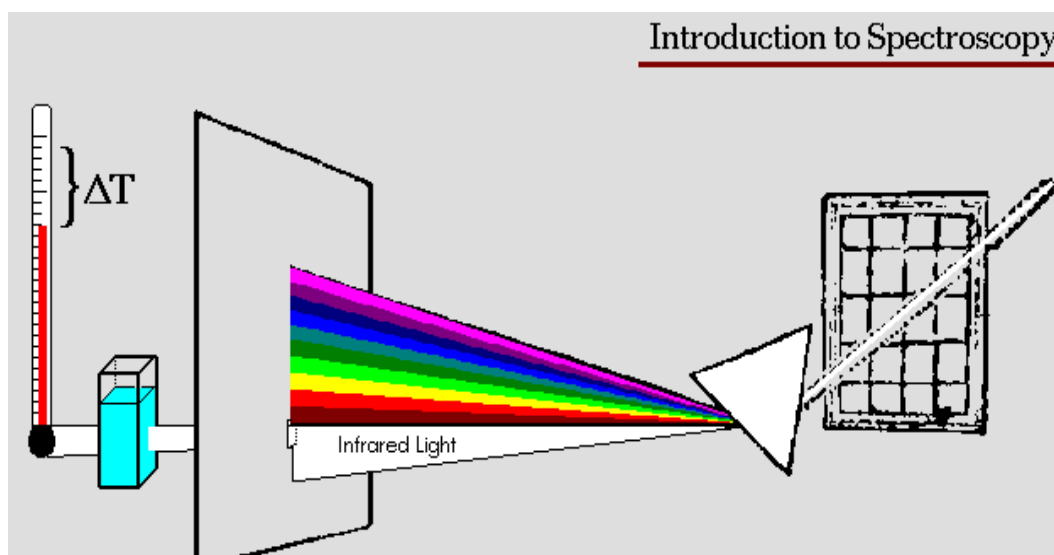


Figura 5 - Introdução à Espectroscopia (Abrams, 1993)

Em torno do ano de 1900 começaram as investigações da absorção na região de infravermelho de moléculas (Levine, 1975).

A espectroscopia no infravermelho se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados nesse caso de níveis vibracionais) (Fatobene, 2008).

A radiação infravermelha de frequência na faixa de  $10.000 - 100 \text{ cm}^{-1}$  (1 a  $100 \text{ }\mu\text{m}$ ) quando absorvida converte-se em energia de vibração molecular. O processo é, também quantizado, porém o espectro vibracional costuma aparecer

como uma série de bandas ao invés de linhas porque a cada mudança de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de energia rotacional. As linhas se sobrepõem dando lugar às bandas observadas. São estas bandas de vibração-rotação, particularmente as que ocorrem entre 4.000 e 666  $\text{cm}^{-1}$  (Silverstein *et al.*, 1994) .

A espectroscopia de infravermelho, em combinação com a espectroscopia de massa e com a ressonância magnética nuclear, forma a base da análise química orgânica qualitativa contemporânea: a identificação da estrutura molecular de compostos e misturas desconhecidas. Em espectroscopia de infravermelho é habitual apresentar os espectros como um gráfico em %T versus número de onda em  $\text{cm}^{-1}$  (Rubinson, 2001)

O comprimento de onda ao qual a energia absorve depende da:

1. Identidade dos átomos na molécula;
2. Estrutura molecular;
3. Forma que os átomos estão ligados.

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica baseada nas vibrações dos átomos de uma molécula. Um espectro de infravermelho é normalmente obtido pela passagem de radiação infravermelha através de uma amostra e determinando qual fração de radiação incidente é absorvida com uma energia particular. A energia na qual um pico aparece num espectro de absorção corresponde à frequência de uma vibração de uma parte da molécula de uma amostra (Stuart, 2004).

Os espectros de absorção, emissão e reflexão no infravermelho, de espécies moleculares, podem ser explicados assumindo que todos são os resultados dos diferentes níveis energéticos produzidos nas transições das moléculas de uns estados de energias vibracionais e rotacionais a outros (Skoog *et al.*, 2001).

Os detectores de infravermelho são de três tipos:

1. Detectores térmicos;
2. Detectores piroelétricos (detectores térmicos muito especializados);
3. Detectores fotocondutores.

Os dois primeiros se encontram nos fotômetros e nos espectrofotômetros dispersivos. Os detectores fotocondutores, nos instrumentos multiplex de transformada de Fourier (Skoog *et al.*, 2001).

Através de estudos da influência da temperatura e pressão no ZDDP, a região espectral mais relevante para o ZDDP é de 1200 – 920  $\text{cm}^{-1}$ . O tripleto em 1180, 1140 e 1102  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído para vibrações C-O-(P) enquanto as bandas

fortes em  $1006\text{ cm}^{-1}$  e  $964\text{ cm}^{-1}$  estão associadas com as vibrações P-O-(C). A absorção da energia mais baixa em  $888\text{ cm}^{-1}$  é devido ao estiramento da ligação C-C do grupo alquil, enquanto as bandas em  $753\text{ cm}^{-1}$  e  $675\text{ cm}^{-1}$  estão associadas às vibrações do estiramento P-S (Tse *et al.*, 2007).

Em um processo de absorção de IV, um fóton de radiação infravermelha de frequência  $\nu$  é absorvido e a molécula é promovida a um estado vibracional superior, Figura 6. Para que o processo ocorra, a energia do fóton precisa coincidir com a separação entre estados vibracionais na amostra. Essa energia é calculada através da equação de Bohr ( $E = h\nu$ ) onde  $h$  é a constante de Planck ( $h = 6,626 \times 10^{-34}\text{ J.s}$ ) e  $\nu$  é equivalente a frequência clássica (Stuart, 2004). A absorção da radiação infravermelha, como em outros processos de absorção, é um processo quantizado. Uma molécula absorve apenas frequências (energias) selecionadas de radiação infravermelha. A absorção da radiação infravermelha corresponde a alteração na energia na ordem de 8 a 40  $\text{KJmol}^{-1}$ . A radiação nesta faixa de energia corresponde à faixa de estiramento e “bending” frequência vibracional das ligações na maioria das ligações covalentes (Pavia *et al.*, 2001).

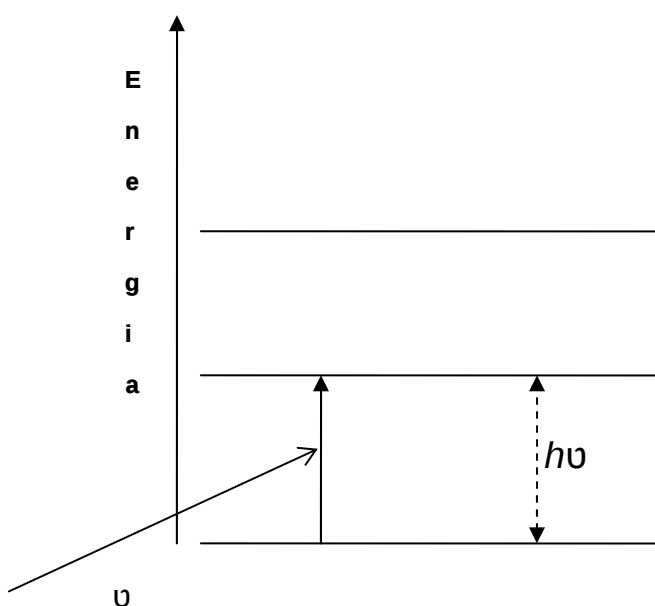


Figura 6 - Níveis de energias vibracionais

Na faixa de radiações do infravermelho distinguem-se três regiões: infravermelho próximo, médio e longínquo.

A subdivisão baseia-se na facilidade em produzir e observar essas três modalidades do infravermelho, o que depende de seu comprimento de onda.

Todavia pode-se estabelecer que o infravermelho próximo (NIR) vai de  $14000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ; o infravermelho médio (MID), de  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ; e o infravermelho longínquo (FAR), de  $400 - 4 \text{ cm}^{-1}$ .

O infravermelho próximo possui as mesmas propriedades da luz visível, com a diferença de que não é percebido pela vista humana. Pode ser produzido por qualquer fonte luminosa e ser estudado com os mesmos detectores (chapas fotográficas, fotocélulas, etc). Já o infravermelho intermediário requer, para ser produzido, técnicas mais refinadas. Finalmente, o infravermelho longínquo necessita de instrumentos especiais.

A tecnologia NIR foi desenvolvida em meados dos anos 70 pelo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos. Desta forma NIR tem um forte retorno no segmento agrícola.

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) têm como vantagens:

- Alta sensibilidade
- Possibilidade de utilização de dados digitais

Um espectrômetro FTIR usa efeitos de interferência entre dois raios de uma fonte de banda larga e detecta-as no interferograma, um sinal no detector que oscila no tempo. A técnica matemática de Fourier converte o interferograma em espectro de absorção em função da frequência (Figura 7).

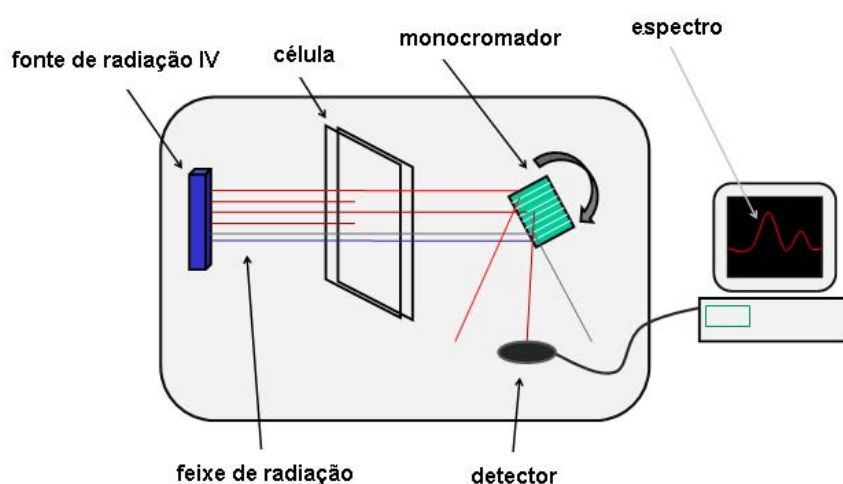


Figura 7 - Desenho esquemático

A lei que rege o processo de absorção de radiação é a Lei de Lambert-Beer, que estabelece a relação entre a absorvância (A), que corresponde ao inverso do logaritmo decimal da transmitância, e a concentração da espécie absorvente.

$$\log (1/T) = A = \epsilon.b.c$$

Onde:  $\epsilon$  é a absortividade molar do analito, b é o comprimento do percurso ótico e c a concentração da substância absorvente (Skoog *et al.*, 2006).

### 1.7.

#### **Métodos para determinação de fósforo em óleos lubrificantes:**

As empresas do ramo de petróleo determinam o teor de fósforo em óleos lubrificantes através da espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado - ICP-OES (ASTM D 4951-92), fluorescência de raios-X (ASTM D 4927-96) e por Via Úmida (ASTM D 1091-91).

A norma ASTM D 4951-92, “Determinação dos Elementos Aditivantes em Óleos Lubrificantes por Espectrometria de Emissão Ótica em Plasma Indutivamente Acoplado”, é aplicada para a determinação de cálcio, magnésio e zinco de 0,001 a 1 % em massa, de bário de 0,3 a 10 % em massa, e de fósforo de 0,01 a 1 % em massa em óleos lubrificantes.

Essa metodologia apresenta como vantagem a detecção em baixas concentrações e como desvantagem o custo elevado da análise, devido aos gases utilizados (argônio e nitrogênio), o alto custo do equipamento além de necessitar de um preparo na amostra.

Segundo a norma ASTM D 4927-96, a fluorescência de raio-X pode ser usada para determinação de bário, cálcio, fósforo, enxofre e zinco em óleos lubrificantes com uma faixa de concentração de 0,03 à 1,0 % m/m (0,01 à 2,0 % m/m para o enxofre). A faixa pode ser estendida para altas concentrações pela diluição das amostras. Os aditivos também podem ser determinados depois de diluídos.

Dois métodos diferentes estão presentes neste método de análise.

- Método de análise A (Procedimento do Padrão Interno) – padrões internos são usados para compensar os efeitos de excitação e fluorescência de raio-X dos interelementos.
- Método de Análise B (Procedimento de Correção Matemática) – a medida da intensidade de fluorescência de raios-X para um dado elemento é matematicamente corrigida por uma interferência no potencial de outros elementos presentes na amostra.

Segundo a norma ASTM D 1091-91, “Métodos de Ensaio Normalizados para Fósforos em Óleos Lubrificantes e Aditivos”, a determinação de fósforo não depende da forma em que se encontra o fósforo – por exemplo, fosfatos, compostos tri ou pentavalentes de fósforos, entre outros – desde que todos sejam quantitativamente convertidos em soluções aquosas de íon ortofosfatos pela oxidação da amostra durante o decorrer da análise.

Essa metodologia tem como desvantagem o tempo de análise, em torno de 24 horas, inviabilizando seu uso no controle de qualidade de produtos.

Não foi encontrada, na literatura consultada, nenhuma referência à método de determinação de fósforo em óleos lubrificantes por espectrofotometria na região de infravermelho.

Os métodos de determinação de fósforo em óleos lubrificantes são métodos indiretos de determinação de ZDDP, apenas a determinação através da espectroscopia de infravermelho fornece a determinação direta de ZDDP nos óleos lubrificantes.

Foi realizada uma pesquisa integrada em 42 bases de dados buscando metodologias aplicadas à determinação de ZDDP. Além dos artigos que já constam nas referências bibliográficas, não foi encontrada literatura referente ao tema proposto.

## **1.8.**

### **Validação de Métodos Analíticos**

A validação de métodos analíticos é o processo de estabelecimento das características de desempenho e suas limitações, da identificação dos fatores de variabilidade e de sua extensão, que podem alterar essas características. É, portanto o processo de verificação se um método é adequado ao uso proposto.

Tornar um método analítico válido para uso é padronizar a sua execução, visando garantir que o mesmo seja realizado sempre com a obtenção de resultados compatíveis com as especificações do produto para a segura utilização das informações geradas (Silva, 2004).

Diversos órgãos de normatização apresentam diferentes definições de validação:

Validar é demonstrar que o método é adequado ao uso pretendido (ABNT - Norma NBR ISO/IEC 17025).

O processo de validação de um método deve estar descrito em um procedimento, e os estudos para determinar os parâmetros de desempenho devem ser realizados com equipamentos e instrumentos dentro das especificações, funcionando corretamente, adequadamente calibrados e validados. Do mesmo modo, o operador que realiza os estudos deve ser competente na área de estudo e precisa ter conhecimento suficiente sobre o trabalho sendo capaz de tomar as decisões apropriadas durante a realização do estudo (INMETRO DOQ-CGCRE-008/07).

Processo de definir uma exigência analítica e confirmar que o método sob investigação tem capacidade de desempenho consistente com o que a aplicação requer (Guia EURACHEM, 2002).

Validação de um método estabelece, através de estudos sistemáticos de laboratório, que o método é adequado à finalidade, isto é, suas características de desempenho são capazes de produzir resultados correspondentes às necessidades de problema analítico (Guia ANVISA, 2005).

Dentro de um conceito geral, um método analítico pode ser validado intralaboratorialmente ou interlaboratorialmente. O primeiro método, chamado de validação no laboratório, consiste em executar as etapas de validação dentro de um único laboratório, seja para validar um método novo que tenha sido desenvolvido localmente ou para verificar que um método adotado de outras fontes está bem aplicado. O segundo tipo, chamado de validação completa, envolve todas as características de desempenho e um estudo interlaboratorial que é utilizado para verificar como a metodologia se comporta com uma determinada matriz em vários laboratórios, estabelecendo a reprodutibilidade da metodologia e a incerteza expandida associada à metodologia como um todo. No caso de validação no laboratório de métodos retirados de fontes normativas ou publicadas, chama-se de revalidação do método (Lanças, 2004) .

A revalidação não acontece somente nesse momento, mas também quando há entrada de um analista, equipamento, ou fornecedor novo no

laboratório. Recomenda-se a revalidação a cada dois anos caso não haja nenhuma alteração das condições do método (Barros *et al.*, 2004).

Como pré-requisitos de validação, todos os equipamentos analíticos e instrumentos em questão são submetidos a uma prévia calibração e ajuste, se necessário, ou qualificação quando aplicável. Padrões de referência, com pureza documentada, devem ser usados no transcorrer do estudo de validação. Toda vidraria utilizada deve ser classe A e é desejável que os materiais volumétricos sejam certificados individualmente. Os analistas de laboratório devem ser treinados nas técnicas analíticas para realizar as tarefas de validação.

### **1.8.1. Histórico**

A importância da validação em análise química tornou-se mais acentuada a partir da constatação, na década de setenta, da enorme variabilidade de resultados obtidos em análise toxicológica de amostras submetidas a estudos interlaboratoriais por órgãos do governo americano (Lanças, 2004).

A partir de iniciativas de instituições do governo americano, como Food and Drug Administration (FDA) e a Environment Protection Agency (EPA), e a partir de resultados de estudo para assegurar a integridade dos dados laboratoriais, criou-se o sistema denominado ISO/IEC-25 (Huber, 1999).

O principal objetivo desse sistema foi a padronização das exigências a serem seguidas pelos laboratórios a fim de demonstrarem competência na realização dos serviços, assim como tornarem os resultados internacionalmente aceitos e passíveis de reprodução em outros laboratórios (Huber, 1999).

A partir dessas normas, cada país estabeleceu seu próprio programa para assegurar a qualidade de serviços, entretanto, sempre em concordância com as normas da International Standardization Organization e da International Electrotechnical Commission (ISO/IEC25). Esses programas de garantia de qualidade visaram implementar ações sistemáticas necessárias para prover um serviço de adequada confiabilidade de maneira a satisfazer sua finalidade. A garantia da qualidade e o controle de qualidade se relacionam aos procedimentos executados no laboratório para garantir o controle do sistema de medidas. Esses programas introduziram novos conceitos visando à

uniformização do procedimento dos laboratórios envolvidos em programas de garantia de qualidade (Huber, 1999).

### 1.8.2. Parâmetros de Validação

Segundo o documento orientativo do Inmetro DOQ-CGCRE-008, os parâmetros que necessitam ser estudados durante o processo de validação podem variar de acordo com o tipo de ensaio como mostra o Quadro 2:

Quadro 2 - Parâmetros de validação conforme o tipo de ensaio

| Parâmetros                                           | Tipos de ensaio |                                      |                   |                      |
|------------------------------------------------------|-----------------|--------------------------------------|-------------------|----------------------|
|                                                      | Qualitativo     | Determinação do Principal Componente | Análise de traços | Propriedades Físicas |
| Precisão                                             |                 | ✓                                    | ✓                 | ✓                    |
| Especificidade/<br>seletividade                      | ✓               | ✓                                    | ✓                 | ✓                    |
| Tendência/<br>recuperação                            |                 | ✓                                    | ✓                 | ✓                    |
| Robustez                                             | ✓               | ✓                                    | ✓                 | ✓                    |
| Sensibilidade/<br>linearidade / faixa<br>de trabalho |                 | ✓                                    | ✓                 | ✓                    |
| Limite de detecção                                   | ✓               |                                      | ✓                 |                      |
| Limite de<br>quantificação                           |                 |                                      | ✓                 |                      |

Embora, segundo o documento orientativo, DOQ-CGCRE008 INMETRO, os parâmetros de limite de detecção e de limite de quantificação não sejam aplicáveis para a determinação dos principais componentes da amostra, vide Quadro 2, optou-se por incluí-los no presente trabalho.