

3. Material e Métodos

3.1. Aditivos

São utilizados para fabricação de óleos lubrificantes dois aditivos diferentes, tendo o ZDDP como principal composto, são eles: Aditivo X e Aditivo Y, de acordo com a respectiva porcentagem de fósforo.

Tabela 2 - Segundo os boletins técnicos dos produtos

ADITIVOS	Faixa de Concentração de Fósforo (% m/m)	Concentração Típica de Fósforo (% m/m)
Aditivo X	8,00 – 9,00	8,15
Aditivo Y	7,70 – 8,30	8,00

3.2. Equipamento

A fim de verificar as bandas características de ZDDP foram obtidos espectros do Aditivo X e do Aditivo Y. O equipamento utilizado foi um espectrômetro de infravermelho Spectrum 100 da marca PerkinElmer, Figura 8, com um auto amostrador acoplado (Liquid Autosampler, PerkinElmer), Figura 9. A leitura foi feita com quatro varreduras em transmitância na faixa de número de onda 4000 - 400 cm^{-1} , resolução 4 cm^{-1} e caminho óptico de 0,10 mm, através de um filme em célula de brometo de potássio (KBr).

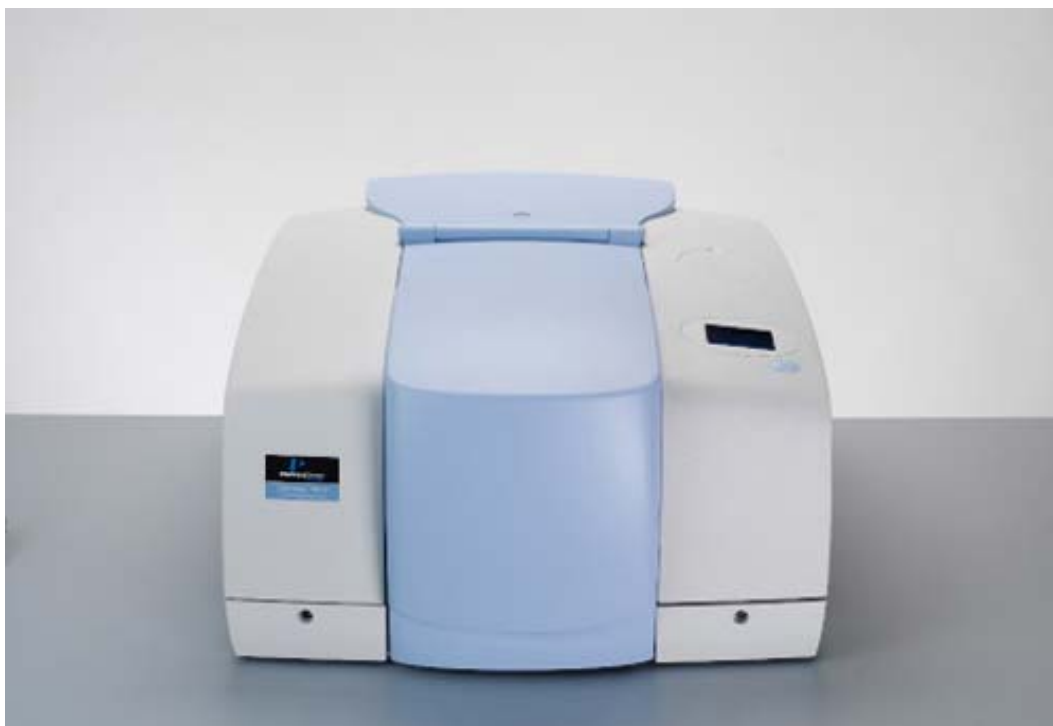


Figura 8 - Foto do equipamento Spectrum 100, PerkinElmer



Figura 9 - Foto do autoamostrador Liquid Autosampler acoplado ao equipamento Spectrum 100

3.3. Amostras Estudadas

Foram escolhidos dez óleos lubrificantes Ipiranga fabricados com esses aditivos, os quais se encontram na Tabela 3 e na Tabela 4. Quatro óleos lubrificantes foram formulados em laboratório e seis óleos foram produzidos pela Fábrica de Lubrificantes da Ipiranga.

A concentração de fósforo foi calculada utilizando o software *Beer's Law* através da altura máxima do pico referente ao fósforo, numa faixa de número de onda de 957 - 1025 cm⁻¹.

Tabela 3 - Concentração de fósforo em óleo lubrificante, segundo o Boletim Técnico do produto Ipiranga – Aditivo Y

AMOSTRAS	Percentual utilizado do ADITIVO Y (m/m)	Faixa de especificação de fósforo (% m/m)
LUBRIFICANTE A	0,8000	0,0770 - 0,0830
LUBRIFICANTE B	0,8000	0,0770 - 0,0830
LUBRIFICANTE C	0,8000	0,0770 - 0,0830

Tabela 4 - Concentração de fósforo em óleos lubrificantes, segundo os Boletins Técnicos dos produtos Ipiranga – Aditivo X

AMOSTRAS	Percentual utilizado do ADITIVO X (m/m)	Faixa de especificação de fósforo (% m/m)
LUBRIFICANTE D	1,0200	0,0810 - 0,0920
LUBRIFICANTE E	1,0200	0,0810 - 0,0920
LUBRIFICANTE F	1,0200	0,0810 - 0,0920
LUBRIFICANTE G	1,2500	0,1000 - 0,1130
LUBRIFICANTE H	1,2500	0,1000 - 0,1130
LUBRIFICANTE I	1,6700	0,1330 - 0,1500
LUBRIFICANTE J	1,6700	0,1330 - 0,1500

3.4.

Procedimento de determinação de ZDDP por infravermelho

Foram preparadas de forma gravimétrica soluções padrão com sete concentrações diferentes, para a obtenção da curva analítica, as quais foram processados por regressão linear através do *software Beer's Law* (PerkinElmer, EUA), que utiliza o método dos mínimos quadrados para cálculo das concentrações, a partir da altura máxima corrigida dos picos.

Após a pesagem em balança analítica eletrônica modelo AA-250 (Precision, Denver Instrument Company) do aditivo juntamente com o óleo básico, a mistura foi deixada 30 minutos em banho de ultrassom (Unique – Ultra Cleaner 1600 A com aquecimento, Rio de Janeiro – Brasil). A temperatura foi monitorada para não ultrapassar 60 °C e a leitura no espectrofotômetro na região do infravermelho foi realizada de forma imediata.

A leitura foi feita com dez varreduras em absorvância, na faixa de número de onda 1100 - 900 cm^{-1} , resolução 0,5 cm^{-1} , caminho óptico 0,10 mm, usando o auto amostrador (Liquid Autosampler PerkinElmer, EUA) e a célula de selenito de zinco (ZnSe). O solvente utilizado para lavagem da célula é o n-Heptano (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil).

3.5.

Material de Referência Certificado - MRC

Características do material de referência certificado NIST 1848, concentração de fósforo ($0,788 \pm 0,028$) % m/m (Lubricating Oil Additive Package). Dada a presença de zinco, enxofre e fósforo, bem como da colaboração da Lubrizol, fornecedor de ZDDP na fabricação deste MRC, assumiu-se que todo o fósforo presente esteja na forma de ZDDP. A Figura 10 apresenta o espectro de infravermelho do MRC diluído em óleo básico, onde pode ser observada a banda referente à absorção do fósforo no número de onda 973 cm^{-1} .

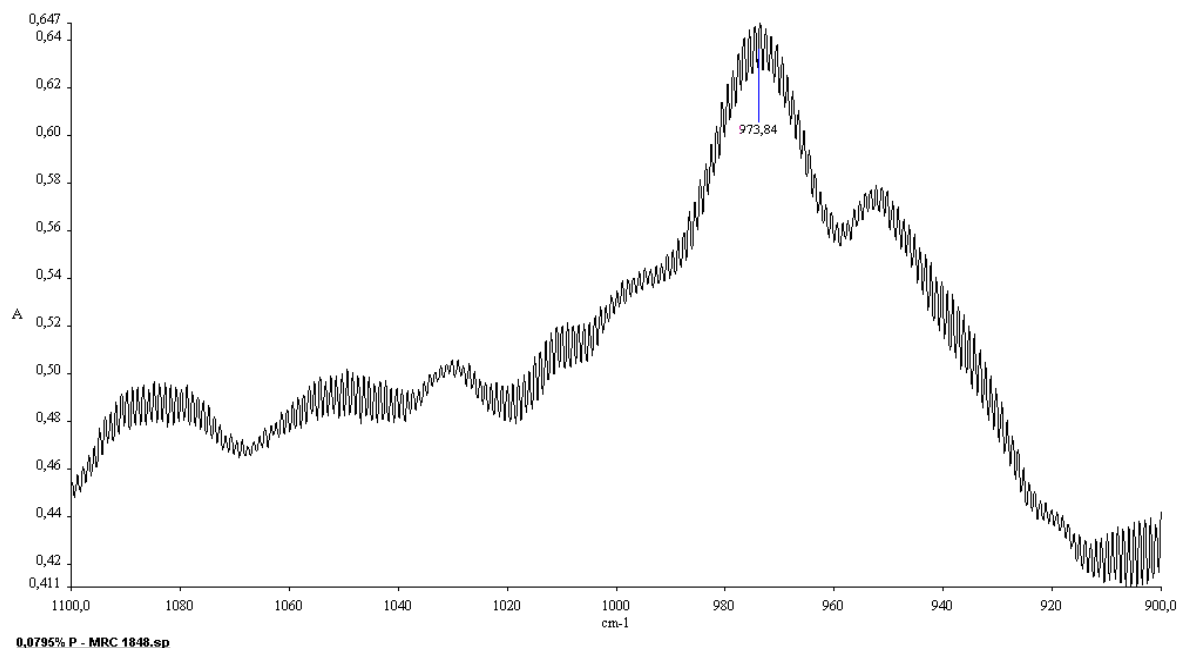


Figura 10 - Espectro do Material de Referência Certificado diluído para uma concentração de fósforo de 0,0795% m/m

3.6. Procedimento para a determinação de fósforo em óleos lubrificantes por ICP-OES

Utilizou-se um espectrômetro de emissão atômica em fonte de plasma indutivamente acoplado, ICP-OES, Optima 4300 DV da marca PerkinElmer (EUA) segundo a Norma ASTM D 4951-92.

Foi construída uma curva analítica com quatro soluções padrão (10, 20, 50 e 100 µg/g) com padrão orgânico monoelementar da marca Conostan (SCP Science, Canadá) de 5000 µg/g de fósforo. As amostras foram diluídas em xileno na proporção de 1:2500 e lidas no ICP-OES. O comprimento de onda para a leitura do elemento fósforo por ICP é de 213,617 nm.