5.
Resultados e Discussão

5.1.1.
Faixa de trabalho e Faixa linear de trabalho

As curvas analíticas obtidas são apresentadas na Figura 14 e Figura 16. Baseado no coeficiente de determinação (R^2) encontrado, pode-se concluir que o método apresenta uma resposta linear na faixa de trabalho pretendida. A Figura 15 e a Figura 17 nos mostram os espectros sobrepostos das curvas analíticas correspondentes.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0710738/CA

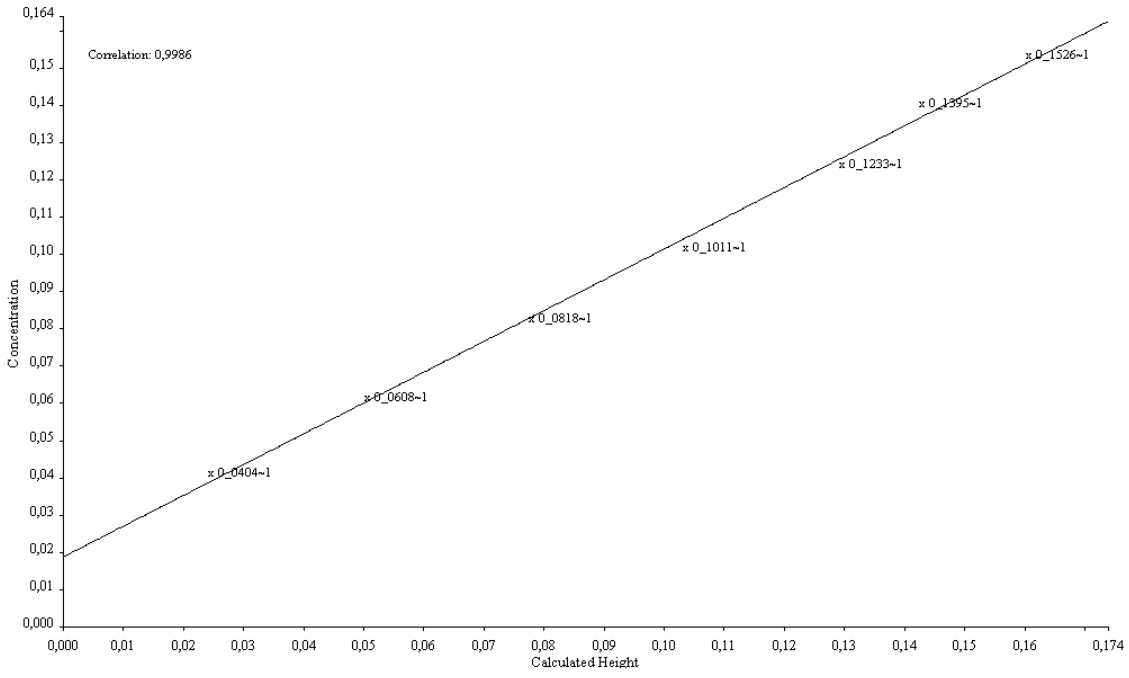

Figura 14 - Curva analítica do Aditivo X com faixa de número de onda de 1025–957 cm^{-1}

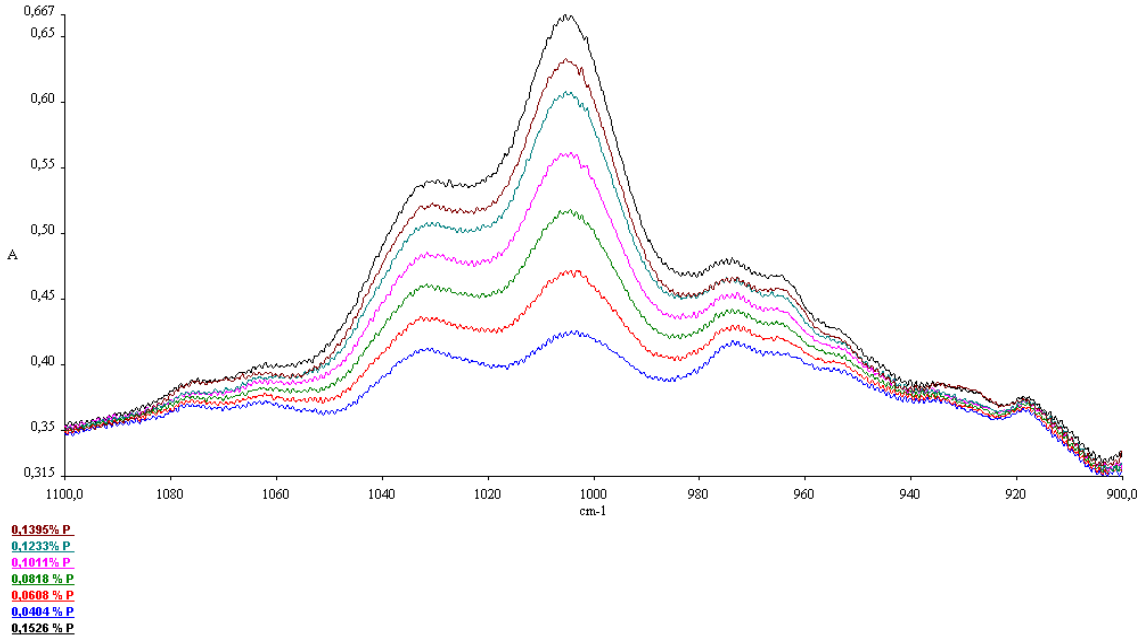

Figura 15 - Espectros sobrepostos da curva analítica do Aditivo X

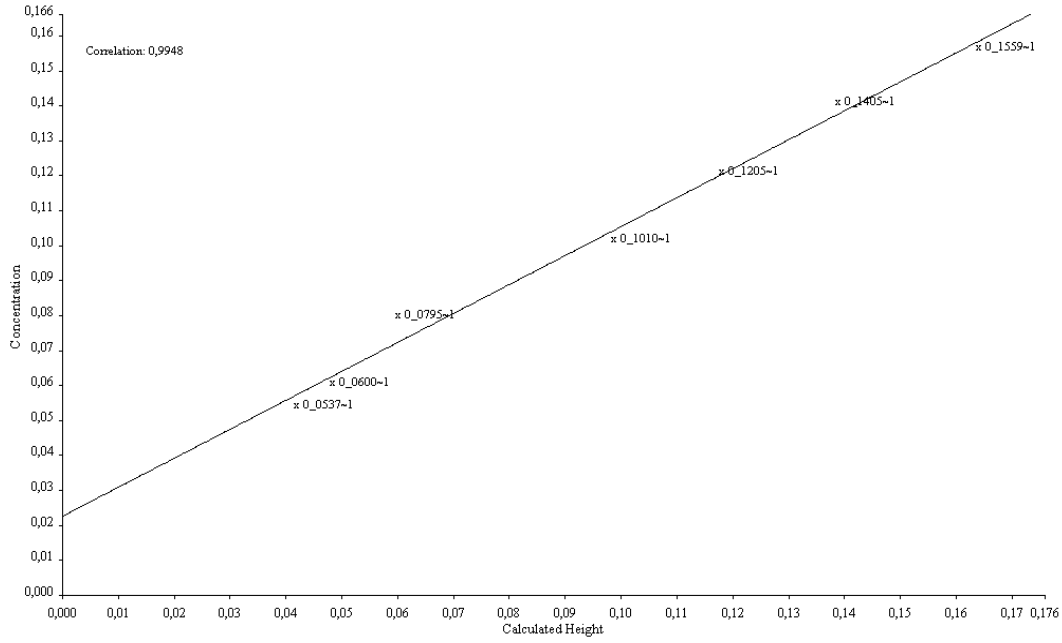

Figura 16 - Curva analítica do Aditivo Y com faixa de número de onda de 1025 – 957 cm^{-1}

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0710738/CA

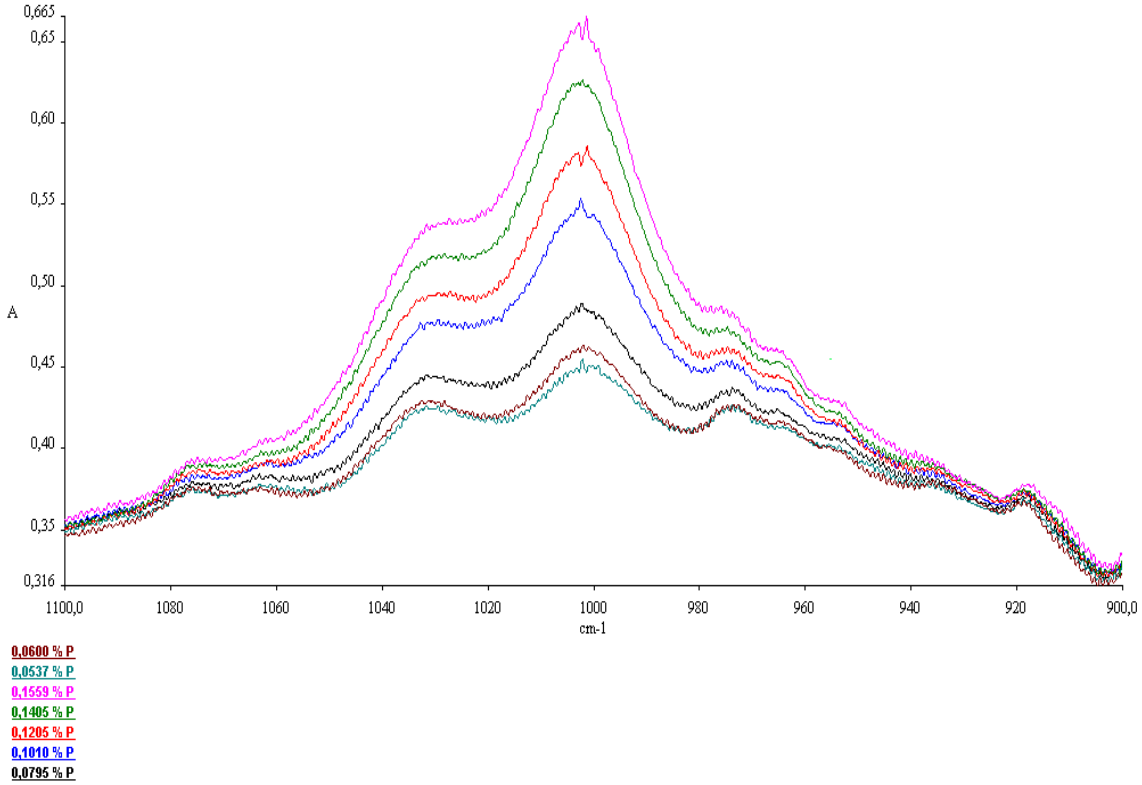

Figura 17 - Espectros sobrepostos da curva analítica do Aditivo Y

Os coeficientes de correlação das curvas analíticas apresentaram-se próximos a unidade, indicando linearidade para a faixa de trabalho estudada.

5.1.2. Sensibilidade

Segundo a Equação 1, pode-se calcular a concentração de fósforo:

$$Y = aX + b \qquad \text{Equação 1}$$

Onde Y: concentração de fósforo (% m/m); X: altura corrigida (A); a: sensibilidade e b: interseção;

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0710738/CA

Tabela 5 - Dados fornecidos pelo software Beer´s Law (PerkinElmer) através da curva analítica com número de onda de 1025 a 957 cm^{-1}

	a	**∆a**	**b**	**∆b**
ADITIVO X	0,827	0,019	0,019	0,0021
ADITIVO Y	0,828	0,038	0,023	0,0040

Dados: a: sensibilidade; ∆a: é o desvio padrão; b: interseção; ∆b: é o desvio padrão do intercepto no eixo Y

Pode-se notar, através da Tabela 5, que a sensibilidade do método independe do fabricante de ZDDP, o que permite a construção de uma única curva analítica, tornando o método mais robusto.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0710738/CA

5.1.3.
Especificidade e Seletividade

As concentrações de fósforo nas amostras de óleos lubrificantes foram determinadas considerando uma faixa de número de onda entre 1025 e 957 cm^{-1}. A escolha da região foi realizada visando reduzir as interferências de matriz.

Foram avaliados os efeitos dos aditivos e dos óleos básicos, a fim de verificar sua contribuição na determinação da concentração de fósforo nas amostras.

5.1.3.1.
Efeito dos Aditivos

Os óleos lubrificantes em estudo contêm, além do óleo básico e do ZDDP, uma série de outros aditivos visando melhorar suas características de trabalho.

De acordo com a Tabela 6 e a Tabela 7, a contribuição relativa do Lubrificante F apresenta um valor discrepante para a concentração de fósforo, quando comparado com os valores obtidos para as outras amostras. Este

resultado poderá ser devido aos outros insumos usados na formulação deste óleo lubrificante.

Foram obtidos os espectros na região do infravermelho destas substâncias (Figura 18), dentre estes aditivos apenas o Aditivo IV interfere na determinação de ZDDP. Foram preparadas, em escala laboratorial, misturas do óleo básico e dos demais aditivos empregados na formulação dos quatro lubrificantes, nas quais foi determinado o equivalente de fósforo segundo a metodologia proposta. Em seguida, foi feita a adição do ZDDP a esta mistura e refeita a medição. A Tabela 6 e a Tabela 7 mostram qual o erro percentual obtido devido à existência destes insumos no óleo lubrificante. Pode-se notar que o erro varia de 1,1 % a 17 %, sendo o maior erro observado na mistura Lubrificante F que contém 0,05 % m/m de Aditivo IV.

Tabela 6 - Óleos lubrificantes Ipiranga com as respectivas concentrações de fósforo com e sem o aditivo X e sua respectiva contribuição relativa

Amostras	**Concentração de Fósforo (% m/m)**		**Contribuição Relativa**
	Com Aditivo X	**Sem Aditivo X**	**(%)**
Lubrificante F	0,0741	0,0124	17
Lubrificante H	0,0703	0,0057	8,1
Lubrificante J	0,1090	0,0012	1,1

Tabela 7 - Óleos lubrificantes Ipiranga com as respectivas concentrações de fósforo com e sem o Aditivo Y e sua respectiva contribuição relativa

Amostras	**Concentração de Fósforo (% m/m)**		**Contribuição Relativa**
	Com Aditivo Y	**Sem Aditivo Y**	**(%)**
Lubrificante C	0,1090	0,0012	1,1

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0710738/CA

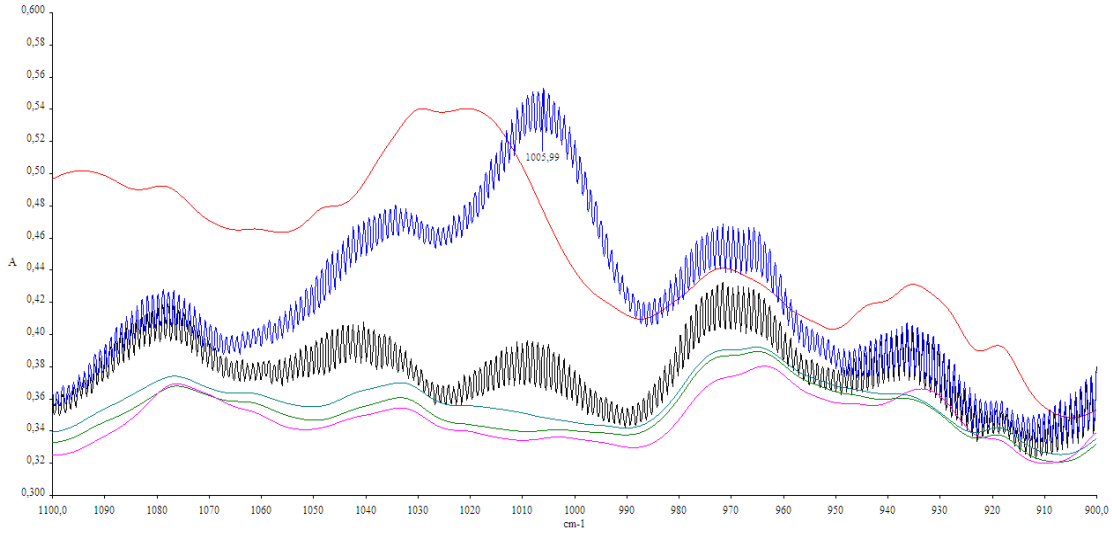

Figura 18 - Espectros sobrepostos

Lubrificante F COM Aditivo X

Lubrificante F SEM Aditivo X

Aditivo I

Aditivo II

Aditivo III

Aditivo IV

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0710738/CA

5.1.3.2. Efeito dos Óleos Básicos

Os óleos básicos são os insumos principais na fabricação de lubrificantes. São misturados aos aditivos para obter melhor desempenho de acordo com a sua aplicação.

Óleos básicos usados em porcentagens diferentes nos lubrificantes estudados:

1) Neutro Leve Reduc
2) Neutro Médio RLAM
3) Neutro Pesado
4) Bright Stock
5) Spindle 60
6) NH 10
7) NH 140

Foram obtidos espectros na região do infravermelho dos óleos básicos utilizados na formulação do lubrificante F (Figura 19) a fim de verificar interferentes na região de interesse.

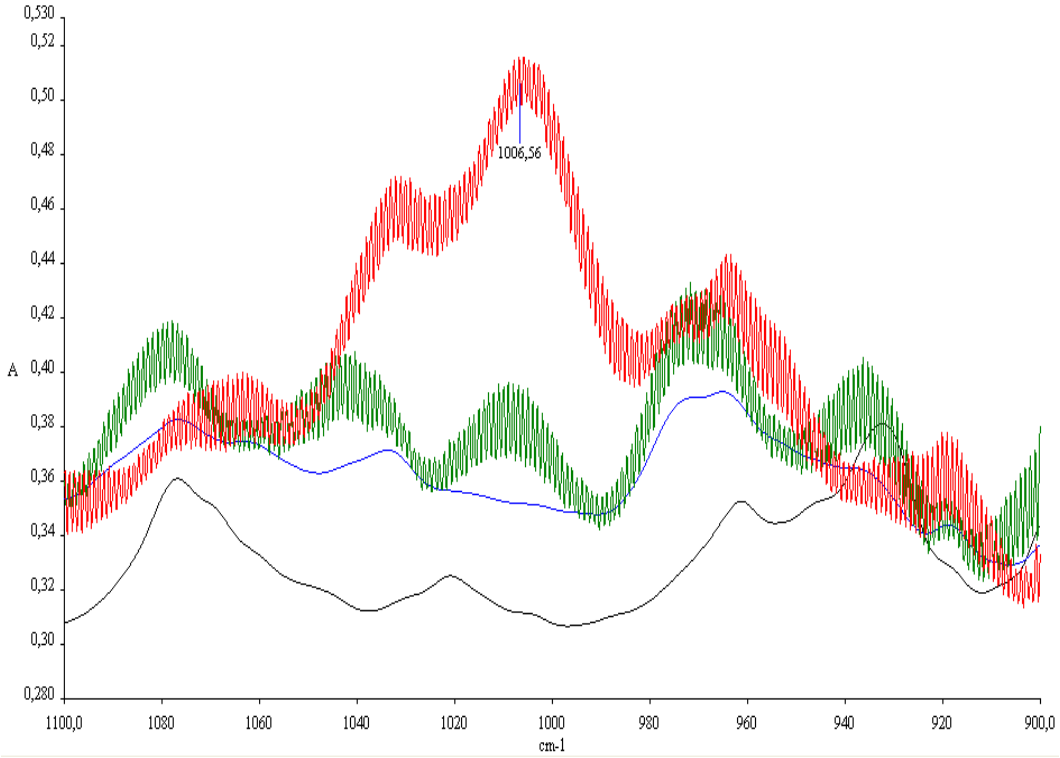

Figura 19 - Espectros sobrepostos do Lubrificante F com os óleos básicos

Lubrificante F COM aditivo X

Lubrificante F SEM aditivo X

Neutro Pesado

Neutro Leve Reduc

Através da Figura 19 podemos observar que os óleos básicos empregados na formulação do aditivo F não apresentam contribuição na resposta obtida para o número de onda de 1006 cm^{-1}.

5.1.4.
Exatidão e Tendência

A Tabela 8 apresenta a concentração de fósforo obtida para cinco replicatas do MRC, a fim de verificar a exatidão do método proposto. Foi

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0710738/CA

aplicado o teste t-Student para comparar o valor certificado da concentração de fósforo do MRC (0,788 % m/m) com os valores obtidos utilizando o método proposto. Encontramos o $t_{calculado}$ igual -1,44, sendo que o valor do $t_{tabelado}$ com um nível de confiança de 95 % e 4 graus de liberdade é 2,78. Por ser um teste de hipótese e o $t_{calculado} < t_{tabelado}$, a hipótese nula (quando a média dos resultados é igual à média do MRC) é aceita e não existe diferença estatisticamente significativa entre o valor da concentração de fósforo certificada e o valor encontrado.

Tabela 8 - Concentração de fósforo obtida para o MRC (% m/m)

Concentração Normalizada	
0,720	
0,715	
0,797	
0,815	
0,749	
média	0,759
Desvio padrão	0,045
% CV	5,96
$t_{calculado}$	-1,44

α=95% υ=4 t_{crit}=2,78

Os resultados obtidos utilizando-se as duas curvas analíticas (Tabela 9) são estatisticamente equivalentes, corroborando a afirmativa anterior (5.1.2) de que a sensibilidade do método independe do fabricante do ZDDP e que, portanto, uma mesma curva pode ser utilizada na determinação da concentração de ZDDP qualquer que seja a sua origem.

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

Curvas Analíticas	Conc. Normalizada Fósforo(% m/m)	Bias (%)
Aditivo X	0,755	4,2
Aditivo Y	0,749	4,9

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0710738/CA

5.1.5.
Precisão

O MRC, cuja concentração de fósforo é de 0,788 % m/m, foi analisado segundo o método proposto em dias diferentes e no mesmo dia, com todas as outras condições invariáveis, e os resultados encontram-se na Tabela 10.

Tabela 10 - Comparação entre resultados de análises realizadas no mesmo dia e em dias diferentes

Concentração normalizada de fósforo (% m/m)	
Mesmo dia	**Dias diferentes**
0,797	0,720
0,781	0,715
0,757	0,797
0,800	0,815
0,783	0,749
Média: 0,784	**Média:** 0,759
Desvio Padrão: 0,017	**Desvio Padrão:** 0,045

Empregando-se o desvio padrão obtido para as determinações de fósforo realizadas no mesmo dia, podemos calcular a repetitividade do método. O valor alcançado, 0,048, pode ser comparado com aquele esperado para a determinação de fósforo por ICP-OES, 0,035 (ASTM D 4951-96). De modo similar, emprega-se o desvio padrão obtido para determinações em dias diferentes para calcular a reprodutibilidade. Os valores calculados são 0,126 para a determinação por espectrofotometria molecular e 0,091 para a espectrometria de emissão atômica. Em ambos os casos, verifica-se que a espectrofotometria molecular fornece resultados cerca de 25% inferiores aqueles alcançados pelo técnica de ICP-OES (Taylor, 1987).

Podemos verificar ainda que a repetitividade do método é bem menor que a reprodutibilidade, resultado este esperado devido ao maior número de variáveis que exercem influência no cálculo da reprodutibilidade.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0710738/CA

5.1.6.
Robustez

Os fatores que poderiam causar interferências na metodologia são: a estrutura do ZDDP, ou seja, o radical R ligado a molécula de ZDDP e os insumos utilizados na formulação dos óleos lubrificantes.

A fim de avaliar a robustez do método de ensaio foram realizadas leituras de amostras preparadas com aditivo X em curva analítica do aditivo Y e vice-versa (Tabela 11 e Tabela 12).

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

Lubrificantes formulados com ADITIVO X	Faixa de especificação de fósforo (% m/m)	Leitura na curva do ADITIVO X (%m/m)	Leitura na curva do ADITIVO Y (%m/m)
LUBRIFICANTE D	0,0810 – 0,0920	0,0754	0,0793
LUBRIFICANTE E	0,0810 – 0,0920	0,0753	0,0793
LUBRIFICANTE F	0,0810 – 0,0920	0,0762	0,0801
LUBRIFICANTE G	0,1000 – 0,1130	0,0959	0,0999
LUBRIFICANTE H	0,1000 – 0,1130	0,0637	0,0677
LUBRIFICANTE I	0,1330 – 0,1500	0,1181	0,1222
LUBRIFICANTE J	0,1330 – 0,1500	0,1275	0,1316

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

Lubrificantes formulados com ADITIVO Y	Faixa de especificação de fósforo (% m/m)	Leitura na curva do ADITIVO X (%m/m)	Leitura na curva do ADITIVO Y (%m/m)
LUBRIFICANTE A	0,0770 – 0,0830	0,0802	0,0842
LUBRIFICANTE B	0,0770 – 0,0830	0,0915	0,0955
LUBRIFICANTE C	0,0770 – 0,0830	0,0847	0,0887

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0710738/CA

Observa-se que as leituras da concentração de fósforo encontradas em ambas as curva são próximas entre si, indicando a possibilidade da utilização de uma única curva padrão na medida de diferentes aditivos ZDDP.

Também foi avaliado um MRC em ambas as curvas analíticas acima e os valores encontrados seguem na Tabela 13 em comparação com seu valor esperado.

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

MRC	Curva do Aditivo X	Curva do Aditivo Y	Valor Esperado (MRC)
Concentração normalizada P (% m/m)	0,755	0,749	0,788

O valor encontrado para a concentração de fósforo do MRC em ambas as curvas foram próximos entre si e próximos ao seu valor esperado, apresentando uma baixa sensibilidade à origem do ZDDP.

5.1.7. Incerteza de Medição

O Diagrama Ishikawa ou “Espinha de Peixe” representado pela Figura 20 apresenta as fontes utilizadas para a estimativa da incerteza.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0710738/CA

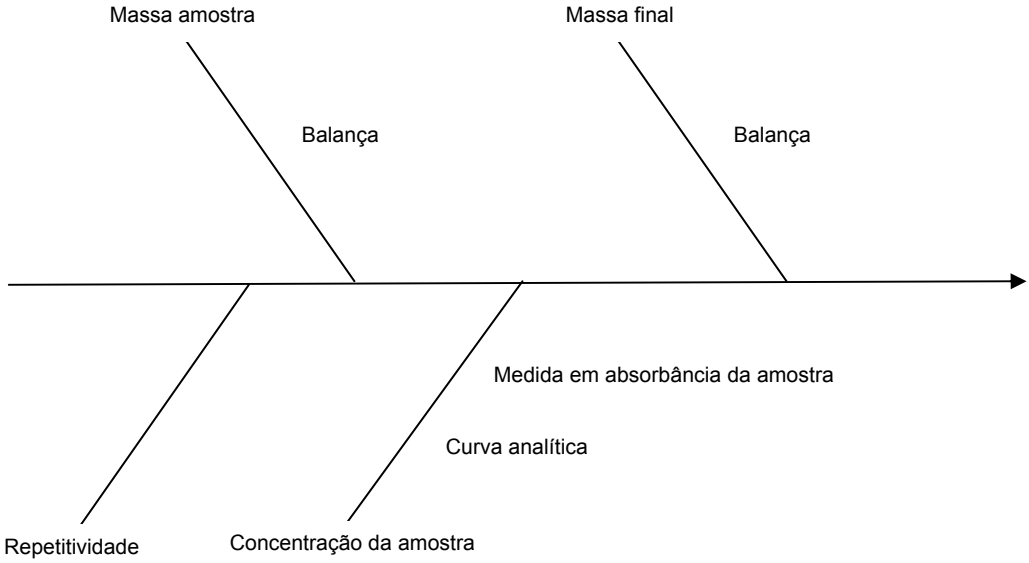

Figura 20 - Diagrama Ishikawa ou “espinha de peixe”

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0710738/CA

A repetitividade é uma das fontes de incerteza que exerce maior contribuição na estimativa da incerteza de medição. Já que este parâmetro abrange todas as outras fontes consideradas.

A incerteza associada à determinação de fósforo por espectrofotometria é dada pela Equação 2. A Tabela 14 nos fornece a concentração de fósforo para a construção da curva analítica juntamente com a altura corrigida correspondente, lida no Beer’s Law em absorvância, a inclinação da reta e o desvio padrão da regressão.

Tabela 14 - Dados para construção da curva analítica do Aditivo X

Altura Corrigida (A)	Concentração Fósforo (% m/m)
0,0242	0,0404
0,0501	0,0608
0,0776	0,0818
0,1031	0,1011
0,1291	0,1233
0,1425	0,1395
0,1603	0,1526
Somatório das alturas corrigidas	0,6869
Média da concentração de fósforo	0,0999
Inclinação da reta (a)	0,8269
Desvio padrão da regressão	0,0024

.

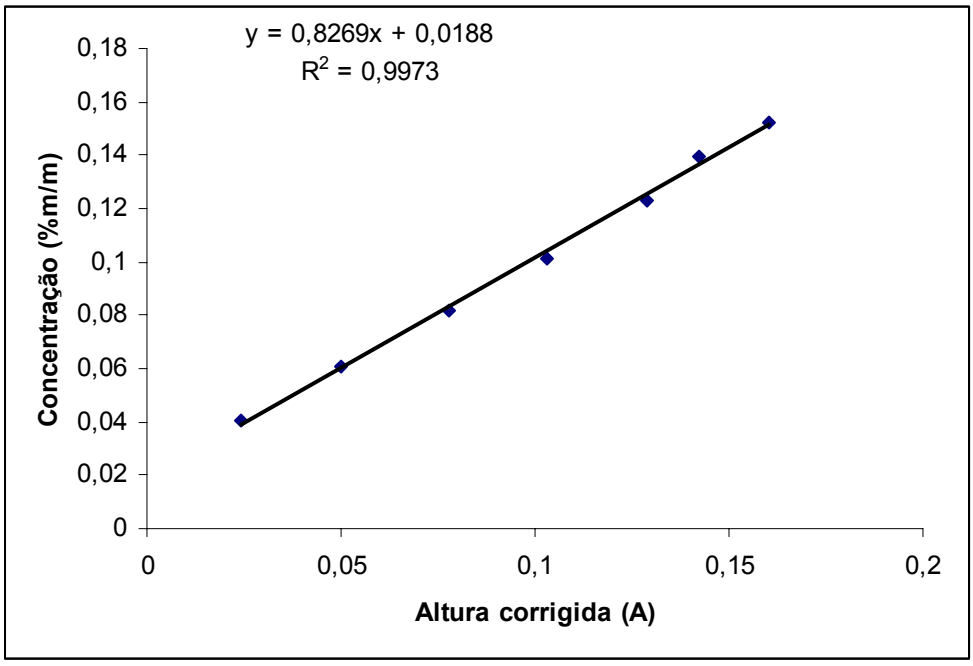

Figura 21 - Curva analítica do Aditivo X

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0710738/CA

Para uma amostra do MRC, foi pesado 2,0542 g do material de referência e diluído para 20,0546 g com óleo básico, obtendo-se uma concentração teórica de fósforo de 0,0807 % m/m, esta amostra foi lida no Beer's Law e obtida uma concentração de 0,0755 % m/m. O desvio padrão da amostra será calculado pela Equação 2 (Skoog, 2006).

$$S_{amostra} = \frac{S_{regressão}}{a} \times \sqrt{\frac{1}{x_{repetições}} + \frac{1}{n} + \frac{\left(Y_{médio} - Conc_{amostra}\right)^2}{a^2 \times S_{xx}}} \qquad \text{Equação 2}$$

$S_{amostra}$: é o desvio padrão da amostra
$S_{regressão}$: é o desvio padrão da regressão
S_{xx}: é o somatório das alturas corrigidas (eixo X)
$Y_{médio}$: é a média das concentrações de fósforo (eixo Y)
$x_{repetições}$: é o número de repetições que a amostra foi lida (scan)
$Conc_{amostra}$: é a concentração da amostra lida no Beer's Law
n: é o número de pontos da curva analítica
a: inclinação da reta

De acordo com a Tabela 14, substituindo na Equação 2, fica:

$$S_{amostra} = \frac{0{,}0024}{0{,}8269} \times \sqrt{\frac{1}{10} + \frac{1}{7} + \frac{\left(0{,}0999 - 0{,}0755\right)^2}{0{,}8269^2 \times 0{,}6869}}$$

$$S_{amostra} = 0{,}0014$$

O desvio padrão relativo (S_r) da amostra será calculado através da Equação 3:

$$S_r = \frac{S_{amostra}}{Conc_{amostra}} \times 100 \qquad \text{Equação 3}$$

$$S_r = \frac{0{,}0014}{0{,}0755} \times 100$$

$$S_r = 1{,}9$$

Para um nível de confiança de 95 %, considerando dez repetições tem-se um valor de t igual a 2,26, com isso obtemos uma incerteza expandida calculada, de acordo com a Equação 4.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0710738/CA

$R = t_{crit} \times S_{amostra}$ Equação 4

$R = 2,26 \times 0,0014$

$R = 0,0032$

Assim:

A concentração de fósforo na amostra do material de referência obtida é:

(0,0755 ± 0,0032) %m/m

O desvio padrão relativo associado às medições das massas é, segundo o certificado de calibração da balança analítica, de apenas 0,01 %. Desta forma sua contribuição para o cálculo da incerteza foi desconsiderado.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0710738/CA

5.1.8.
Limite de detecção (LD) e Limite de quantificação (LQ)

O LD será calculado de acordo com a Equação 5 (INMETRO DOQ-CGCRE-008):

$$LD = \frac{b + 3x\Delta b}{a}$$ Equação 5

Δb: desvio padrão do intercepto com o eixo Y

a: inclinação da curva

b: intercepto da curva

De posse dos dados da Figura 21, Tabela 5 e da Tabela 14, os quais foram substituídos na Equação 5, temos:

$$LD = \frac{0.0188 + 3x0,0021}{0,8269}$$

$$LD = 0,030 \text{ \%m/m}$$

O LQ será calculado através da Equação 6 (INMETRO DOQ-CGCRE-008):

$$LQ = \frac{b + 6x\Delta b}{a}$$ Equação 6

$$LQ = \frac{0.0188 + 6x0{,}0021}{0{,}8269}$$

$$LQ = 0{,}038\ \%\text{m/m}$$

De acordo com a faixa de aplicação do método proposto 0,0770 – 0,1500 % m/m, o limite inferior da faixa de trabalho é aproximadamente o dobro da quantidade mínima que o instrumento detecta com uma incerteza aceitável (LQ). E o limite de detecção (LD) é menos da metade da concentração mínima da faixa de aplicação dos óleos.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0710738/CA