

INFORMAÇÕES GERAIS DO TRABALHO

Título do Trabalho: Desenvolvimento de Metodologias Alternativas para Determinação de Metais em Óleos Lubrificantes.

Autor (es): Abraão Coelho de Oliveira, Fernanda Basílio Obici Garcia, Marcel Felipe Alves de Souza, Fernando Mota de Oliveira.

Palavras-chave: Espectrofotômetro Uv-vis, Óleo lubrificante, Extração fase orgânica.

Campus: Betim.

Área do Conhecimento (CNPq): Química Analítica.

RESUMO

Neste trabalho buscou-se o desenvolvimento de uma metodologia alternativa, simples e de relativo baixo custo para detecção e determinação de metais existentes em óleos lubrificantes. Sendo assim, a técnica espectrofotometria de absorção molecular na região do UV-vis foi escolhida para o desenvolvimento dos estudos. Para formar complexos que absorvam radiação UV-vis e permitir análises seletivas foi testado o extratante ácido bis-2-etil-hexil fosfórico (D2EHPA), cuja pureza foi determinada por meio de titulação potenciométrica. Dois pontos de equivalência foram obtidos por meio da segunda derivada do pH em função do volume de titulante adicionado indicando a presença de ácido mono-2-etil-hexil fosfórico (M2EHPA). Utilizando-se os volumes dos pontos de equivalência calculou-se o valor de 95 % para a pureza. Os estudos iniciais de extração foram realizados utilizando soluções aquosas do cátion Ni^{2+} em diferentes concentrações (0,0005, 0,001, 0,005 e 0,01 mol L⁻¹) e solução de D2EHPA em hexano com concentração igual a 0,025 mol L⁻¹. Ambas as soluções foram colocadas em contato sob agitação por 1 min para as quais observou-se alteração de cor indicando o processo de extração. A solução aquosa do cátion inicialmente esverdeada teve a intensidade de sua coloração diminuída. Com a cor da fase orgânica ocorreu o contrário, de forma que a análise espectrofotométrica desta fase, tendo como branco o solvente orgânico, permitiu a obtenção de um espectro contendo três principais bandas de absorção. Contudo, apenas a terceira banda apresentou dependência coerente entre intensidade de absorção e concentração do cátion de níquel presente inicialmente na solução aquosa. A baixa sensibilidade observada indica que as condições experimentais precisam ser estudadas a fim de melhorar este parâmetro bem como avaliar a possível inclusão de uma etapa de pré-concentração. Os estudos serão refeitos com o solvente heptano substituindo o hexano, já que o primeiro é menos volátil. Além disso, outros metais serão utilizados no processo de extração com o objetivo de avaliar sua possível análise espectrofotométrica.

INTRODUÇÃO:

Os óleos lubrificantes são extensivamente utilizados em equipamentos modernos com a função de reduzir o atrito entre as peças, os quais possuem em sua constituição vários metais como: Ba, Fe, Mg, Zn, Ca, entre outros (Zięba-Palus, 1998). Estes, por sua vez, podem ser aditivos ou consequência do desgaste das peças constituintes do equipamento no qual se encontra o óleo lubrificante, já que na medida em que é

utilizado os componentes e propriedades químicas se alteram (Ekanem, Lori e Thomas, 1997). Neste sentido, a concentração de metais nesta matriz relaciona-se à eficiência e ao tempo de uso do óleo bem como ao estado das peças em contato com o mesmo.

A literatura apresenta diversas metodologias de análise de óleos lubrificantes a fim de estabelecer relações entre íons metálicos e a vida útil desse produto, no entanto esses métodos se apresentam como impraticáveis para pequenas indústrias que não possuem os equipamentos necessários para essas análises devido ao alto valor de aquisição. Nesse contexto, a criação de uma metodologia de análise tendo com base a extração dos íons metálicos via D2EHPA e a utilização de um espectrofotômetro na faixa Uv-vis é necessária para tornar mais acessível a capacidade de análise de indústrias de pequeno porte que lidam com o frequente desgastes de peças e gastos extras com manutenção devido ao mau aproveitamento do óleo lubrificante. Além do prejuízo financeiro, a ausência de uma análise economicamente viável pode ocasionar a contaminação do meio ambiente por íons de metais pesados presentes nos óleos usados que são descartados de maneira inadequada (Silveira et al., 2006).

A espectrofotometria de absorção molecular na região do UV-vis é técnica analítica relativamente simples e de baixo custo. Soma-se a isso o fato de haver na literatura trabalhos que a utiliza em conjunto com etapas de extração, complexação e pré-concentração a fim de possibilitar determinações sensíveis e seletivas de metais (Wen et al., 2011; Xu et al., 2014). Desenvolver uma metodologia alternativa de menor custo para determinação de metais em óleos lubrificantes significa possibilitar a manutenção preditiva de equipamentos e contribuir com o controle de qualidade deste produto em empresas de menor porte cuja infraestrutura laboratorial não permite aplicar os métodos convencionais. Sob este ponto de vista, a disponibilidade de uma metodologia de menor custo diminuirá os gastos com peças em contato com os óleos lubrificantes, uma vez que estas podem ser trocadas num momento anterior a falhas e danos graves. Além disso, aumentará a segurança, pois acidentes poderão ser evitados pela manutenção preditiva possibilitada pelo método que se pretende propor no desenvolvimento deste projeto.

METODOLOGIA:

Materiais e Reagentes

Todas as soluções aquosas foram preparadas utilizando água destilada. Os reagentes foram utilizados sem passar por processos de purificação. O extratante D2EHPA foi comprado da VETEC. O solvente orgânico Hexano P.A., o etanol P.A. e o cloreto de níquel (NiCl_2) foram obtidos da SYNTH. O hidróxido de sódio foi comprado da ALPHATEC. As medidas de pH foram realizadas por meio de um pHmetro de bancada AT 355. As massas foram determinadas utilizando uma balança analítica Mark M da BEL. Por fim, as medidas espectrofotométricas foram realizadas por um espectrofotômetro Cirrus 80 da FEMTO.

Determinação da pureza de D2EHPA

Realizou-se a titulação de uma solução de 0,0257 g de D2EHPA. Esta solução foi preparada diluindo-se o D2EHPA primeiramente, em 25 mL de etanol e em seguida completou-se o volume de um

balão volumétrico de 50 mL com água destilada. O titulante foi uma solução de NaOH de concentração $3,00 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Todo o processo foi realizado com um medidor de pH de bancada e um agitador magnético. Com os dados obtidos, montou-se um gráfico de curva de titulação do D2EHPA, de tal modo que se calculou a pureza a partir de informações retiradas do gráfico.

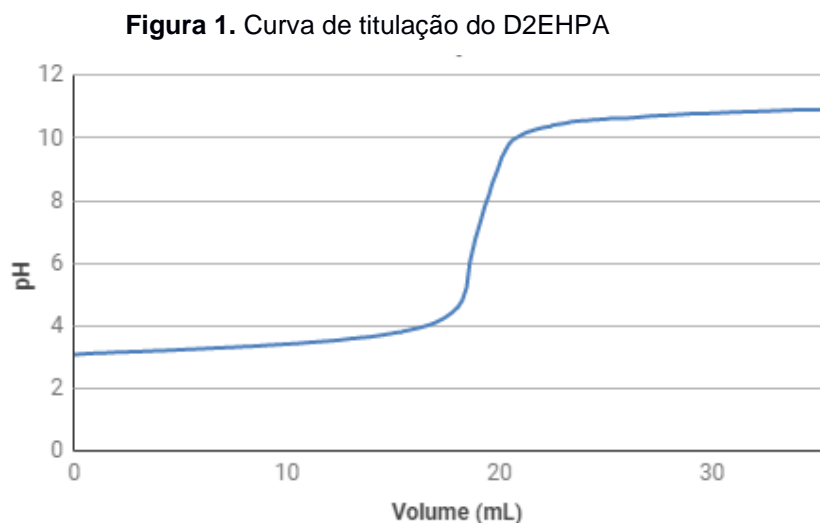
Análise de níquel

Preparou-se soluções de NiCl_2 de concentrações $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, sendo que todas possuíam um pH igual a 6,00. Para aumentar o pH das soluções foi utilizada uma solução padrão de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaOH, sendo esta gotejada até que se alcançou o pH desejado.

A complexação do D2EHPA com o níquel foi realizada através da mistura reacional de 4,00 mL de uma solução de $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ de D2EHPA em hexano com 4,00 mL de solução de NiCl_2 , em suas diferentes concentrações, em um tubo de ensaio. Este que foi submetido à agitação manual intensa durante 1 minuto, certificando-se que havia o contato intenso entre as fases, e em seguida deixou-se a solução descansar por 1 minuto. A análise seguiu no espectrofotômetro no qual foram analisadas as duas fases, orgânica e aquosa, da solução resultante do processo anterior. Para as fases orgânicas foi utilizado a cubeta com hexano como branco e para as fases aquosas foi utilizado a cubeta com água destilada. Esse processo foi repetido para cada uma das soluções de NiCl_2 , mantendo-se o pH igual a 6,00 e a concentração de $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ de D2EHPA.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

A determinação da concentração de D2EHPA foi baseada na seguinte curva de titulação obtida pela titulação de uma alíquota da solução de D2EHPA com NaOH a $0,0030 \text{ mol L}^{-1}$:



A partir dessa curva de titulação seguiu a primeira e segunda derivada dos dados, obtendo-se os seguintes gráficos:

Figura 2.Primeira derivada;

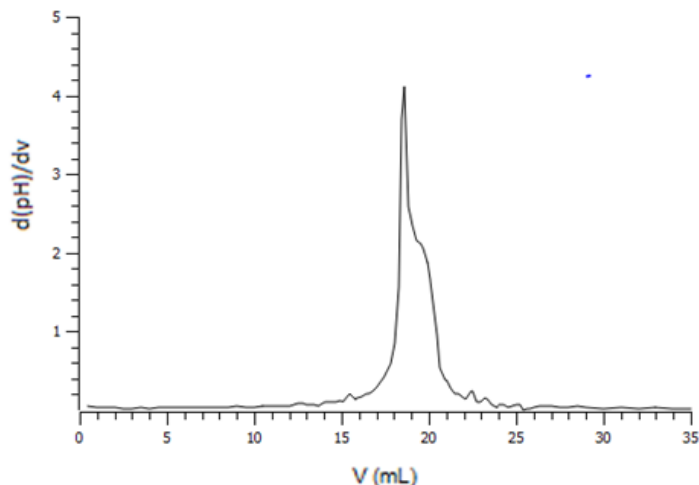
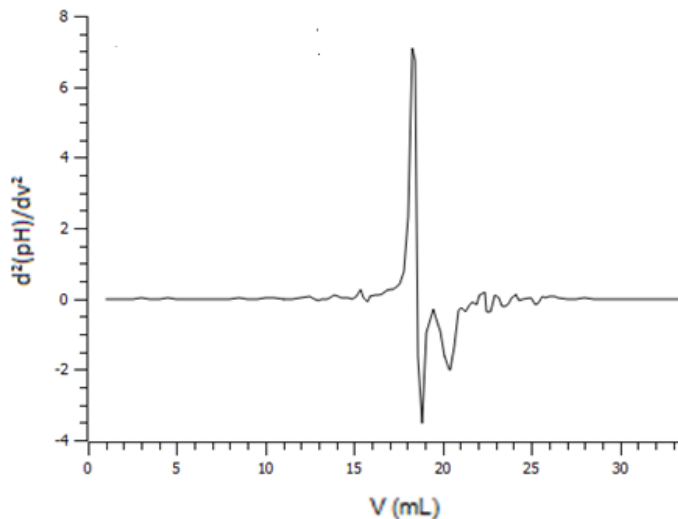


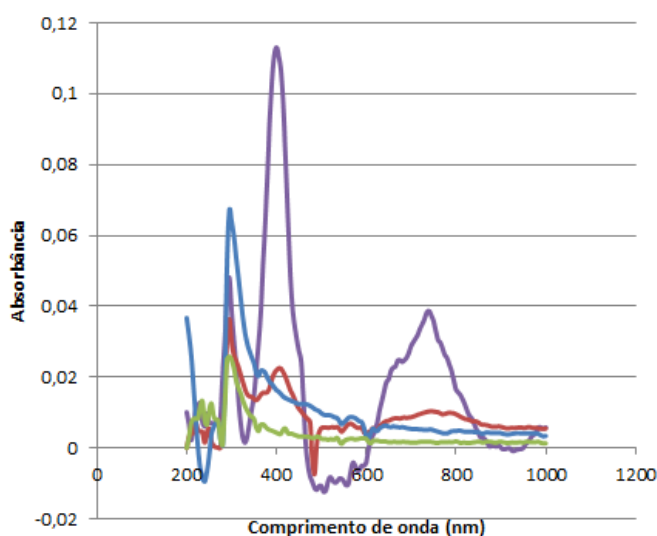
Figura 3. Segunda derivada.



Os gráficos apresentam picos indicando o ponto de equivalência de duas substâncias, portanto indicando que o reagente D2EHPA apresentava impurezas, o M2EHPA, este que apresenta 2 hidrogênios ionizáveis. Os pontos de inflexão podem ser observados nos picos existentes no gráfico da primeira derivada, figura 2, em função do volume ou nos zeros existentes no gráfico da segunda derivada, figura 3. A diferença de volume entre os pontos de inflexão refere-se à titulação do segundo hidrogênio ionizável do M2EHPA. A partir deste valor é possível calcular o número de mols de M2EHPA e, portanto, a pureza do D2EHPA. Com os cálculos obteve-se o valor de 95% para a pureza do D2EHPA utilizado.

O processo de complexação foi inicialmente observado através da alteração de cor que ocorreu na fase aquosa e na fase orgânica como consequência da agitação das soluções em um tubo de ensaio. A solução aquosa inicialmente esverdeada apresentou-se com coloração de menor intensidade após o processo, enquanto que a fase orgânica tornou-se esverdeada. Os espectros de absorção obtidos da fase orgânica após o processo de complexação do Níquel com o D2EHPA foram os seguintes:

Figura 4 - Espectro da complexação entre D2EHPA e Níquel em diferentes concentrações. Linha roxa: Níquel em concentração $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Linha Vermelha: Níquel em concentração $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Linha Azul: Níquel em concentração $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Linha Verde: Níquel em concentração $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.



Observou-se a formação de três principais bandas de absorção com máximos aproximadamente nos comprimentos de onda 300, 400 e 760 nm (figura 4). Destas três bandas, apenas a terceira apresentou coerência entre intensidade de absorção e concentração dos íons Ni^{2+} inicialmente na fase aquosa. Neste sentido, tal banda pode ser utilizada para monitorar a presença deste cátion e quantificá-lo. Por outro lado, a sensibilidade do método testado é baixa, visto que as concentrações na qual os metais nos óleos lubrificantes se encontram são na ordem de $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. Essa baixa sensibilidade é demonstrada na figura 4, onde a concentração de $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ não apresenta absorção significativa. Para análise em matrizes nas quais a concentração seja baixa, a sensibilidade deve ser melhorada. Neste sentido, as condições ótimas de pH e concentração de extratante precisam ser estudadas. Além disso, deve-se avaliar a possível inclusão de uma etapa de pré-concentração anterior à análise espectrofotométrica.

CONCLUSÕES:

Apesar de ter sido notado uma baixa sensibilidade do atual método de análise na faixa Uv-vis, é possível contornar tal problema com um tratamento da amostra antes da análise, de maneira a concentrar o

analito, assim possibilitando uma maior precisão na leitura dos dados. Outra solução seria a utilização de outros agentes complexantes formando complexos que possuam respostas na faixa Uv-vis, como por exemplo, a 1,10-fenantrolina e a 2,2'-bipiridina. Uma possível alternativa é regular o pH do meio reacional de modo a favorecer a extração completa dos íons metálicos desejados, assim podendo resultar em um aumento da sensibilidade do método para a concentração desses íons. O solvente hexano será substituído nos estudos posteriores por heptano, pois o último é menos volátil. O espectro de outros metais de interesse ainda serão avaliados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

ZIĘBA-PALUS, J. **Examination of used motor oils by flame AAS for criminalistic purposes: a diagnostic study.** Forensic Science International, v.91, p.171-179, 1998.

EKANEM, E.J.; LORI, J.A.; THOMAS, S.A. **The determination of wear metals in used lubricating oils by flame atomic absorption spectrometry using sulphanic acid as ashing agente.** Talanta, v.44. p.2103-2108, 1997.

SILVEIRA, E.L.C.; CALAND, L.B.; MOURA, C.V.R.; MOURA, E.M. **Determinação de contaminantes em óleos lubrificantes usados e em esgotos contaminados por esses lubrificantes.** Química Nova, v.29, n.6, p.1193-1197, 2006.

WEN, X.; YANG, Q.; YAN, Z.; DENG, Q. **Determination of cadmium and cooper in water and food samples by dispersive liquid-liquid microextraction combined with UV-vis spectrophotometry.** Microchemical Journal, v.97, p.249-254, 2011.

XU, D.; FAN W.; LV, H.; LIANG, Y.; SHAN, Y.; LI, G.; YANG, Z.; YU, L. **Simultaneous determination of traces amounts of cadmium, zinc, and cobalt based on UV-Vis spectrometry combined with wavelength selection and partial least squares regression.** Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v.123, p.430-435, 2014.

Participação em Congressos, publicações e/ou pedidos de proteção intelectual:

Pretende-se apresentar este trabalho no VII Seminário de Iniciação Científica do IFMG.