

**UNIVERSIDADE SANTA CECÍLIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**  
**MESTRADO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**ANDRESSA CRISTINA DE MATTOS BEZERRA**

**ANÁLISE DA DEGRADAÇÃO DE ÓLEOS LUBRIFICANTES EM FUNÇÃO  
DA TEMPERATURA ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA RAMAN**

**SANTOS/SP**  
**2020**

**ANDRESSA CRISTINA DE MATTOS BEZERRA**

**ANÁLISE DA DEGRADAÇÃO DE ÓLEOS LUBRIFICANTES EM FUNÇÃO  
DA TEMPERATURA ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA RAMAN**

Dissertação apresentada a Universidade Santa Cecília como parte dos requisitos para obtenção de título de mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, sob a orientação do Prof. Dr. Landolfo Silveira Jr. e coorientação da Prof. Dra. Nelize Maria de Almeida Coelho.

**SANTOS/SP**

**2020**

Autorizo a reprodução parcial ou total deste trabalho, por qualquer que seja o processo, exclusivamente para fins acadêmicos e científicos.

629.255 Bezerra, Andressa Cristina de Mattos.  
B469a ANÁLISE DA DEGRADAÇÃO DE ÓLEOS LUBRIFICANTES EM FUNÇÃO  
DA TEMPERATURA ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA RAMAN.  
Andressa Bezerra - 2020.  
57 p.

Orientador: Prof. Dr. Landulfo Silveira Jr.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Santa Cecília,  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Santos, SP,  
2019.

1. óleo lubrificante. 2. degradação. 3. espectroscopia  
Raman. 4. temperatura.

I. Silveira Jr., Landulfo. II. De Almeida, Nelize Maria  
Coelho. ANÁLISE DA DEGRADAÇÃO DE ÓLEOS LUBRIFICANTES EM  
FUNÇÃO DA TEMPERATURA ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA RAMAN.

Elaborada pelo SIBi – Sistema Integrado de Bibliotecas – Unisanta

## DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho aos meus pais e irmãos, que me incentivaram e me apoiaram durante esse momento.*

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus pelo dom da vida e por me ajudar a manter o equilíbrio emocional durante essa etapa.

Aos meus pais que sempre me proporcionaram educação de qualidade e permitiram que seguisse meus sonhos e aproveitasse as oportunidades.

Ao professor Landulfo Silveira Jr. que me acompanhou com muita paciência e dividiu seus conhecimentos de forma sábia e admirável.

À professora Nelize Maria de Almeida Coelho pelo apoio emocional, além de toda ajuda desde o final da graduação até as ideias para a atual pesquisa.

Aos meus familiares e amigos que me incentivaram e foram suporte para concluir essa fase.

Aos professores do corpo docente que foram sempre prestativos e de excelente maestria.

## RESUMO

Produto fundamental em motores automotivos, os óleos lubrificantes têm por objetivo não apenas reduzir o atrito entre as peças, mas também proteger contra a corrosão, manter o motor limpo e refrigerar seus componentes. Atualmente encontram-se três variações quanto ao tipo: mineral, sintético e semissintético. O primeiro é derivado do petróleo e costuma ser o mais barato entre os três. Já o sintético surgiu devido à modernização na indústria automotiva e é produzido em laboratório. O semissintético é formulado a partir de uma mistura dos dois anteriores, reunindo as melhores propriedades de cada um. A fim de melhorar seu rendimento, aditivos são acrescentados aos óleos, porém com o passar do tempo de uso, fatores externos interferem em suas propriedades, como por exemplo a temperatura de operação do motor, fazendo com que percam eficiência. Isto, juntamente com a recomendação do fabricante, gera a necessidade de troca dele. Este trabalho teve como objetivo avaliar a degradação térmica desses três tipos de óleos lubrificantes, aquecendo-os em condições experimentais (laboratório) e mantendo-os em uma faixa de temperatura entre 120 e 150 °C (média e desvio padrão 133 °C ± 2,7 °C) por um período total de 48 h, e posteriormente avaliar sua degradação através da espectroscopia Raman. A partir dos espectros Raman dos óleos antes do aquecimento foi possível observar compostos em comum entre os óleos mineral e semissintético na região dos picos de 1002, 1380 e 1612 cm<sup>-1</sup>, e entre o semissintético e o sintético no pico de 892 cm<sup>-1</sup>. Na avaliação das amostras pós-aquecimento através da técnica de análise de componentes principais (“principal component analysis” - PCA), foi verificada a queda na intensidade de picos em algumas posições do espectro, sugerindo quebra de ligações químicas, bem com aumento na intensidade de picos ou bandas em outras posições, sugerindo formação de compostos de degradação (principalmente carbono amorfo e grafite). A plotagem da intensidade de determinados picos em função do tempo de aquecimento permitiu obter uma equação de 2º grau da forma  $y(x) = ax^2 + bx + c$  para cada pico, sendo  $y$  a intensidade do pico e  $x$  o tempo de aquecimento, e determinar quais picos possuíam maiores coeficientes de determinação ( $R^2$ ), com valor de  $R^2$  escolhido entre 0,89 e 0,99. Foram desenvolvidos dois modelos para previsão do tempo de aquecimento: o primeiro a partir da equação de 2º grau usando os picos em 1442, 1455 e 1651 cm<sup>-1</sup>, onde obteve-se valores de  $R^2 = 0,96$  para o óleo mineral, 0,99 para o semissintético e 0,98 para o sintético, e erro de previsão de 4,0 h para o mineral, 1,6 h para o semissintético e 2,7 h para o sintético, o segundo de regressão linear multivariada baseado em mínimos quadrados parciais (“partial least squares” - PLS) a fim de correlacionar as variáveis espectrais dependentes da degradação térmica (ou tempo de aquecimento), onde obteve-se coeficiente de determinação de validação cruzada ( $R^2_{cv}$ ) de 0,93 para o óleo mineral e 0,98 para os óleos semissintético e sintético, e erro de validação cruzada ( $RMSE_{cv}$ ) do tempo de aquecimento de 4,1 h para o óleo mineral, 2,3 h para o semissintético e 2,1 h para o sintético. A espectroscopia Raman demonstrou ser capaz de avaliar a degradação dos óleos lubrificantes sob ação da temperatura entre 0 e 48 h, evidenciando maior degradação dos óleos mineral e semissintético ao longo de 48 h.

**Palavras-Chave:** óleo lubrificante, degradação, alta temperatura, espectroscopia Raman.

## ABSTRACT

A key product in automotive engines, lubricating oils are designed not only to reduce friction between parts, but also to protect against corrosion, to keep the engine clean and to cool its components. There are currently three types of lubricating oils: mineral, semi-synthetic and synthetic. The first is derivative from oil and is usually the cheapest of the three. The synthetic has emerged due to modernization in the automotive industry and new conditions in vehicles and is produced in the laboratory. The semi-synthetic is formulated from a mixture of the previous two, bringing together the best properties of each. In order to improve their performance additives are added to the oils, but over time, external factors interfere with their properties, such as engine operating temperature, causing them to lose their efficiency. This, together with the manufacturer's recommendation, generates the need for replacement. This work aimed to evaluate the thermal degradation of these three types of lubricating oils, heating them in experimental conditions (laboratory) and keeping them in a temperature range between 120 and 150 °C (average and standard deviation 133 °C  $\pm$  2.7 °C) for a total period of 48 h, and then evaluating its degradation through Raman spectroscopy. From this it was possible to observe compounds in common between the mineral and semi-synthetic oils in the peaks at 1002, 1380 and 1621  $\text{cm}^{-1}$ , and between the semi-synthetic and synthetic in the peak of 892  $\text{cm}^{-1}$ . In the evaluation of post-heating samples using the principal component analysis (PCA) technique, it was verified a decrease in the intensity of some peaks, suggesting a break in chemical bonds, as well as an increase in intensity of peaks or bands in other positions, suggesting formation of degradation compounds (mainly amorphous carbon and graphite). Plotting the intensity of selected peaks as a function of heating time allowed obtaining a 2<sup>nd</sup> order function of the form  $y(x) = ax^2 + bx + c$  for each peak, with  $y$  being the peak intensity at the heating time  $x$ , and determining which peaks had the greatest correlation coefficient ( $R^2$ ), with a value of  $R^2$  chosen between 0.89 and 0.99. Two models were developed to predict the heating time: the first from the 2<sup>nd</sup> order function using the peaks at 1442, 1455 and 1651  $\text{cm}^{-1}$  with values of  $R^2 = 0.96$  for mineral oil, 0.99 for semi-synthetic and 0.98 for synthetic, and prediction error of 4.0 h for mineral, 1.6 h for semi-synthetic and 2.7 h for synthetic. The second model, based on partial least squares (PLS) multivariate linear regression, correlated the spectral variables dependent on thermal degradation (or heating time), which obtained correlation of cross-validation ( $R^2_{cv}$ ) of 0.93 for mineral, and 0.98 for semi-synthetic and synthetic, and an error of cross-validation (RMSE $_{cv}$ ) to predict heating time of 4.1 h for mineral oil, 2.3 h for semi-synthetic and 2.1 h for synthetic. Raman spectroscopy proved to be able to evaluate lubricating oils degradation by temperature between 0 and 48 h, pointing the greater degradation of mineral and semi-synthetic oils over 48 h.

**Keywords:** lubricant oil, degradation, high temperature, Raman spectroscopy.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Moléculas dos óleos sintético (A), semissintético (B) e mineral (C) arranjadas na superfície metálica do motor. ....	14
Figura 2 – Fotos das embalagens dos óleos mineral, semissintético e sintético, respectivamente. ....	24
Figura 3 – Béqueres durante o experimento na chapa de aquecimento. ....	26
Figura 4 – Disposição dos óleos nos béqueres, semissintético, sintético e mineral respectivamente. ....	27
Figura 5 – Esquema do sistema Raman dispersivo utilizado na coleta dos dados espectrais das amostras de óleo. ....	28
Figura 6 – Espectro Raman dos óleos mineral, semissintético e sintético com seus principais picos (com offset para não haver sobreposição). O símbolo * indica pico em comum entre óleo mineral e semissintético e o símbolo ** indica pico em comum entre óleo semissintético e sintético. ....	32
Figura 7 – Diferenças espectrais dos óleos minerais, semissintéticos e sintéticos sem aquecimento (0 h) e após aquecimento de 8 h, 16 h, 24 h, 32 h, 40 h e 48 h (temperatura de aquecimento entre 120 e 150 °C). ....	34
Figura 8 – Comparação entre os espectros da subtração 0 – 48 h dos três óleos lubrificantes. ....	35
Figura 9 – Comparação entre os espectros dos três tipos de óleo em 0 h (A) e em 48 h (B). ....	36
Figura 10 – Vetores de carregamento dos componentes principais (“ <i>Loadings</i> ”) e escores (PCs) obtidos a partir do conjunto de dados contendo óleo aquecido. Os picos marcados ocorrem nas posições dos constituintes do óleo ou aos produtos de degradação. ....	39
Figura 11 – Curvas do comportamento dos picos dos óleos lubrificantes com linhas de tendência baseadas em polinômio de 2ª ordem, no intervalo de 0 a 48 h. ....	43
Figura 12 – Resultado do modelo multivariado de 2ª ordem, mostrando a correlação entre o tempo de aquecimento previsto pelo modelo (eixo y) versus o tempo real (eixo x) para os três tipos de óleos lubrificantes utilizando os picos 1442, 1455 e 1651 cm <sup>-1</sup> . ....	46
Figura 13 – Resultado do modelo de regressão multivariada PLS, mostrando a correlação entre o tempo de aquecimento previsto pelo modelo (eixo y) versus o	

tempo real (eixo x) para os três tipos de óleos lubrificantes. ....48

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características dos óleos utilizados no estudo de acordo com seus folhetos técnicos.....	25
Tabela 2 – Temperaturas médias ao longo dos 6 dias de experimento, e a média delas.....	26
Tabela 3 – Posições dos picos e atribuições das principais vibrações Raman dos óleos lubrificantes que foram marcadas na Figura 6 (espectro principal) e apareceram na análise PCA da Figura 9 (“ <i>Loadings</i> ”).....	40
Tabela 4 – Coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e correlações ( $r$ ) entre as variáveis intensidade do pico versus tempo de aquecimento para cada tipo de óleo.....	44
Tabela 5 – Coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e de correlação ( $r$ ) e erro padrão (EPADYX) entre o tempo de aquecimento previsto pelo modelo versus o tempo real dos óleos pelo modelo multivariado de 2ª ordem. ....	46
Tabela 6 – Coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e de correlação ( $r$ ) e erro padrão RMSEcv entre o tempo de aquecimento previsto pelo modelo versus o tempo real dos óleos pelo modelo PLS.....	48

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	–	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
API	–	<i>American Petroleum Institute</i>
ASTM	–	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CONAMA	–	Conselho Nacional do Meio Ambiente
HTHS	–	<i>high temperature, high shear</i>
MoDTC	–	ditiocarbamato de molibdênio
OLA	–	óleo lubrificante automotivo
PCA	–	<i>principal component analysis</i> – análise de componente principal
PLS	–	<i>partial least squares</i> – mínimos quadrados parciais
PML	–	Programa de Monitoramento dos Lubrificantes
SAE	–	<i>Society of Automotive Engineers</i>
ZDDP	–	ditifosfato de zinco

## SUMÁRIO

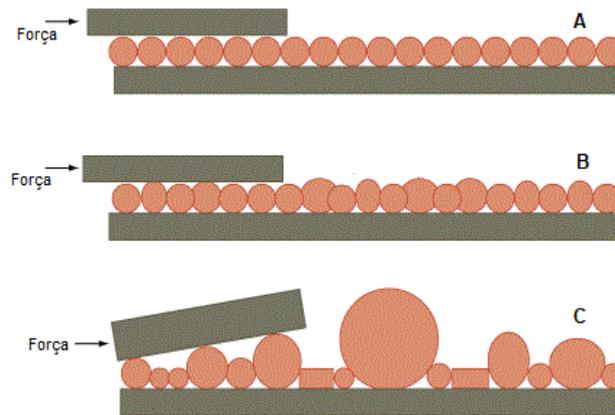
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	13
1.1. Objetivo .....	16
1.2. Objetivos secundários .....	16
1.3. Justificativa e relevância do tema .....	16
1.4. Organização da Dissertação .....	17
<b>2. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	24
<b>3. RESULTADOS</b> .....	31
<b>4. DISCUSSÃO</b> .....	50
<b>5. CONCLUSÕES</b> .....	53
5.1. Trabalhos futuros .....	53
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	55
ANEXO A – FICHA TÉCNICA LUBRAX ESSENCIAL SL .....	60
ANEXO B – FICHA TÉCNICA LUBRAX TECNO .....	61
ANEXO C – FICHA TÉCNICA LUBRAX VALORA .....	62

## 1. INTRODUÇÃO

Circulando no motor com temperatura média de 90°C (TILLMANN, 2013), o óleo lubrificante automotivo (OLA) tem como função não apenas reduzir o atrito entre as peças, mas também proteger contra a corrosão, manter limpo o motor fazendo com que as partículas resultantes da combustão fiquem suspensas no óleo, refrigerar os componentes do motor através da troca de calor e também evitar a entrada de contaminantes através da vedação da câmara de combustão. Os óleos têm em sua composição hidrocarbonetos, representados em diferentes formas, desde cadeias simples ou parafínicas, até ligações mais complexas como os naftênicos e aromáticos. Para a elaboração dos óleos lubrificantes automotivos, é necessário um óleo básico, oriundo do refino do petróleo e que apresente baixos teores de compostos sulfurados, oxigenados, nitrogenados, os quais influenciam na *performance* do óleo final. Os óleos parafínicos são os mais utilizados na indústria automotiva pelo fato de apresentarem alto índice de viscosidade, baixa solubilidade e alto ponto de fluidez (LOPES et al., 2008).

Os óleos lubrificantes podem ser de três tipos: mineral, sintético e semissintético. O óleo mineral provém do refino do petróleo, portanto suas características variam de acordo com a origem dele, podendo ser de tipo naftênico ou parafínico. O óleo parafínico é mais utilizado onde há grande variação de temperatura, como é o caso de lubrificantes automotivos, o do tipo naftênico é indicado quando há menor variação de temperatura (PETROBRAS, 2017). Os óleos lubrificantes semissintético e sintético têm sua base elaborada em laboratório a partir de processos petroquímicos com hidrocarbonetos, o que facilita o aprimoramento de suas estruturas químicas, com pouco ou nenhum contaminante e/ou impurezas. A Figura 1 demonstra esquematicamente a diferença entre o arranjo molecular dos diferentes tipos de óleo, evidenciando a influência desse arranjo molecular sobre o comportamento mecânico na interface das superfícies.

O óleo mineral, por exemplo, tem moléculas irregulares, as quais sem os aditivos certos podem prejudicar o funcionamento do motor, enquanto o óleo sintético representa a molécula de tamanho ideal, a qual representa melhores condições de funcionamento do motor e menores problemas para o veículo.



**Figura 1 – Moléculas dos óleos sintético (A), semissintético (B) e mineral (C) arranjadas na superfície metálica do motor.**

**Fonte:** (Adaptado de NIU, 2007).

Tendo como base algum desses tipos de óleo (mineral, semissintético ou sintético), aditivos são adicionados aos óleos lubrificantes comerciais para dar condicionamento e melhorar suas especificações e conseqüentemente sua qualidade. Dentre os aditivos é possível encontrar antioxidantes, anticorrosivos, antidesgaste redutores de fricção, melhoradores de índice de viscosidade, detergentes e dispersantes, agentes de extrema pressão (EP), bactericidas, corantes, antiespumantes, antiferrugem, abaixadores do ponto de fluidez e agentes de reserva alcalina. Os antioxidantes mais comuns são compostos de ditiofosfato, aminas e fenóis; dentre os anticorrosivos estão compostos de ditiofosfato de zinco e bário, além de sulfonatos; detergentes ou dispersantes são compostos de fenolatos, sulfonatos e fosfonatos enquanto antiespumantes são compostos por siliconas e polímeros sintéticos (MENEZES et al., 2013).

Devido ao uso dos veículos, os óleos lubrificantes perdem suas propriedades e torna-se necessária sua troca. Baseada no tempo de utilização e/ou quilometragem rodada pelo veículo, além de parâmetros definidos pelo fabricante do automóvel (manual de manutenção), a troca de óleos geralmente é indicada na lista de procedimentos de manutenção preventiva, com tempo que varia entre 6 e 12 meses e quilometragem e entre 5.000 e 15.000 km. Porém, o ideal é avaliar a qualidade do óleo usado e a troca considerar as condições dos aditivos, a degradação do óleo base e a presença de contaminantes. Apesar das recomendações dos fabricantes no manual de manutenção dos automóveis, alguns

condutores acabam não seguindo o tempo de troca correto provocando o desgaste prematuro dos motores. Tal problema ocorre quando os motores operam fora das condições ideais de temperatura ou quando excedem o tempo da troca do óleo. Além disso, o descarte incorreto dos óleos lubrificantes usados, quando trocados antes do período de validade, acabam por prejudicar o meio ambiente.

O órgão responsável pelo controle de qualidade e descarte dos OLAs no Brasil é a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), que além de fiscalizar e analisar as amostras comercializadas, também regulamenta as unidades de coleta para o descarte correto dos óleos contaminados. A garantia da qualidade conta com diversos testes como de viscosidade cinemática, medição de teores de cálcio, magnésio, zinco e fósforo (componentes dos aditivos), avaliação por espectroscopia infravermelho para detectar substâncias prejudiciais etc.

A análise de óleos e gorduras através de técnicas espectrais, principalmente na indústria alimentícia, é estudada há um bom tempo para diferenciar tipos de óleos comestíveis (BAETEN et al., 1998), além de identificar adulterações e monitorar a oxidação de óleos e gorduras (BAETEN et al., 1996; MUIK et al., 2005). Porém na área petrolífera e seus derivados, existem poucos estudos com técnicas espectroscópicas ópticas. A ANP faz uso de métodos como cromatografia gasosa e espectroscopia por infravermelho para analisar a qualidade de lubrificantes e combustíveis (ANP, 2018).

Diante disso, a técnica de espectroscopia Raman, baseada no espalhamento de mesmo nome, aparece como uma alternativa interessante, já que é capaz de identificar com especificidade ligações entre carbonos. Essa técnica baseia-se no espalhamento inelástico da radiação incidente (como a proveniente principalmente de um laser) pelas moléculas, as quais emitem radiação espalhada com informação das vibrações moleculares, dando a elas a forma do espectro como uma “impressão digital” e demonstrando as regiões espectrais com maior intensidade, desta forma permitindo a identificação da ligação química por comparação com bancos de espectros e com tabelas de energias vibracionais. Algumas vibrações são mais fáceis de identificar como as de estiramento entre carbonos e carbono e oxigênio (C-C, C=C, C=O, por exemplo) e as deformações simétricas (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, por exemplo), pois apresentam maior intensidade, porém as demais ainda são possíveis de discernir (BAETEN et al., 1998).

Por ser capaz de detectar alterações nos espectros de óleos lubrificantes

após seu uso e conseqüente aquecimento, como demonstrado por DA SILVA (2017) e GUZMAN et al. (2011), a espectroscopia Raman foi utilizada no presente estudo a fim de avaliar as condições dos óleos após o aquecimento em laboratório. Trata-se de uma ferramenta simples de manusear e operar, que apresenta rápidos resultados de simples interpretação.

### **1.1. Objetivo**

Este trabalho teve por objetivo analisar, através da espectroscopia Raman dispersiva, a degradação de óleos lubrificantes automotivos dos tipos mineral, semissintético e sintético de uma marca líder de mercado, quando submetidos a aquecimento em condições experimentais controladas (laboratório), com temperatura na faixa entre 120 e 150 °C (média e desvio padrão 133 °C  $\pm$  2,7 °C) por um período de aquecimento de 48 h (6 dias, 8 h por dia).

### **1.2. Objetivos secundários**

Como objetivos secundários avaliou-se a possibilidade de:

- Identificar através da técnica Raman alterações na composição de amostras de óleos lubrificantes automotivos tipos mineral, semissintético e sintético de uma marca líder, submetidos a aquecimento de 120 a 150 °C por 48 h (média e desvio padrão 133 °C  $\pm$  2,7 °C), com avaliação feita a cada 8 h;
- Desenvolver um modelo de regressão multivariado que represente a degradação decorrente do tempo de aquecimento em função das alterações observadas em picos selecionados e que apresentem alta correlação com o tempo de aquecimento e utilizando a regressão por mínimos quadrados parciais (“partial least squares” - PLS) utilizando toda a faixa do espectro Raman;
- Discutir o impacto dos achados espectrais e correlaciona-los com o tempo de aquecimento na futura determinação do tempo de uso do óleo e sua degradação em uma situação de utilização real.

### **1.3. Justificativa e relevância do tema**

A principal justificativa para este trabalho é verificar as condições dos óleos

lubrificantes automotivos após determinado tempo de aquecimento, a fim de comparar suas características espectrais (químicas) iniciais e finais. A utilização de novas tecnologias para avaliação de produtos básicos é de extrema importância para a evolução do mercado, além de analisar o real custo-benefício para os consumidores. Além disso, há escassez de literatura sobre degradação de óleos lubrificantes avaliada por técnica Raman, o que gera curiosidade quanto ao desempenho desses óleos sob a ação de temperatura e se as alterações decorrentes do aquecimento correspondem às expectativas dos fabricantes.

#### **1.4. Organização da Dissertação**

Esta dissertação foi organizada da seguinte forma: no capítulo 1 são apresentados a introdução, que enfatiza o uso dos óleos lubrificantes e sua composição, os objetivos do trabalho, a justificativa e relevância do tema e a fundamentação teórica. O capítulo 2 mostra as características dos óleos utilizados para realizar o estudo, os equipamentos e a metodologia desenvolvida para leitura dos dados. No capítulo 3 são expostos os resultados, a partir de figuras e quadro, para melhor compreender a degradação do óleo. A discussão acerca dos resultados se dá no capítulo 4, justificando-os frente às diferenças nas composições dos diferentes óleos e comparando-os com os resultados de outras pesquisas. E ao final são apresentadas as conclusões e algumas sugestões para estudos futuros.

#### **1.5. Fundamentação teórica**

Óleos lubrificantes tem sua recomendação de utilização em diversos tipos de motores, desde elétricos, industriais a automotivos, e servem para preservá-los, mantendo suas peças móveis limpas, reduzindo atrito entre elas, evitando a entrada de partículas contaminantes etc. Os OLAs são divididos em mineral, semissintético e sintético conforme sua composição química, e além dessa segregação tem-se também especificações de acordo com a viscosidade do óleo. O óleo mineral é oriundo do petróleo, que passa por diversos processos de refino para retirada de compostos indesejados como derivados de enxofre, nitrogênio, oxigênio, e pode possuir uma combinação de hidrocarbonetos aromáticos, parafínicos e naftênicos. Costumam ser os lubrificantes mais baratos e por isso mais comuns (CERQUEIRA,

2004). Os óleos sintéticos são obtidos em laboratório e surgiram para suprir as necessidades tecnológicas dos automóveis em redução de poluição, como aumento ou manutenção da potência nominal do motor acompanhada da diminuição de sua capacidade volumétrica (“downsizing”), com o consequente aumento da temperatura de operação. Idealmente os óleos sintéticos são capazes de suportar altas temperaturas, possuem viscosidade mais estável em relação ao mineral, aumentando assim a vida útil do motor, e são indicados para motores de alto desempenho, porém tendem a ser mais caros. Já o óleo semissintético apresenta-se como uma mistura desses dois tipos, com desempenho intermediário e que por essa razão disputam as vendas com o óleo sintético.

Como cada tipo de óleo tem sua especificidade e função, eles são classificados de acordo com a sua viscosidade e finalidade. A classificação SAE (“Society of Automotive Engineers”) determina parâmetros relacionados à viscosidade, enquanto a classificação API (“American Petroleum Institute”) discrimina quanto à sua aplicabilidade. A classificação SAE define faixas de viscosidade para determinada temperatura de trabalho, assim os óleos podem ser mono ou multiviscosos. Os monoviscosos apresentam apenas uma numeração seguida ou não pela letra W (“winter”) como “SAE 30” ou “SAE 30W”, indicando que este valor de viscosidade foi medido a 0 °F. Os óleos multiviscosos dispõem de valores antes e depois da letra W, sendo o valor da numeração depois do W referente à sua viscosidade a 210 °F (98,9 °C). Óleos com o mesmo grau SAE podem apresentar viscosidades diferentes, quem determina é a produtora do óleo. Em conjunto com a ASTM (“American Society for Testing and Materials”), a API criou uma classificação para ser mais facilmente entendida pelo consumidor. Esta classificação é baseada no desempenho do óleo para com o tipo de máquina ou veículo, e é composta por duas letras como por exemplo SL e CF. A primeira letra indica o tipo de combustível consumido, sendo letra S para motores movidos à gasolina e álcool e letra C para motores à diesel. A letra seguinte, em ordem alfabética, indica complexidade e melhor aditivação, como por exemplo um lubrificante SM, é de melhor qualidade que um SL e assim sucessivamente.

Os aditivos são implementados para garantir o bom desempenho dos lubrificantes a fim de melhorar a performance do motor e manter a qualidade dos equipamentos (CAMARA et al., 2010). Dentre os aditivos estão:

- *Antioxidantes*: aumentam a resistência à oxidação causada por altas

temperaturas, além de evitar a formação de borra. Os mais utilizados são compostos de enxofre, fenóis e ditiofosfato de zinco.

- *Anticorrosivos:* geralmente derivados de aminoácidos fosforados e sulfurados, servem para proteger as superfícies metálicas não ferrosas.
- *Detergentes e dispersantes:* servem para limpar os acúmulos de impurezas nas peças e evitar a formação de borra por parte das partículas que estão suspensas. Sulfonatos metálicos e sabões de bário, cálcio e magnésio são exemplos desses aditivos.
- *Agentes de extrema pressão (EP):* são usados para evitar o contato, seja por desgaste ou falha, em condições de alta temperatura. São empregados compostos de cloro, enxofre e fósforo.
- *Antidesgaste:* diminuem o desgaste entre as partes lubrificadas mesmo em temperatura ambiente, são eles o tricresil fosfato, ditiofosfato de zinco, compostos clorados e sulfurados.
- *Melhoradores de índice de viscosidade:* tem como função evitar a variação de viscosidade causada pela temperatura, para isso utilizam-se ésteres e polimetacrilatos.
- *Redutor de fricção:* tende a mitigar o atrito entre os componentes do motor, formando uma espécie de película protetora neles.
- *Agente de reserva alcalina:* impede que derivados de enxofre e outros ácidos danifiquem as peças do motor.
- *Antiespumantes:* compostos por siliconados e poliacrilatos que tem por objetivo evitar ou reduzir a formação de espuma devido à agitação do óleo.
- *Antiferrugem:* são usados fosfatos e ácidos ou ésteres orgânicos e previnem que peças ferrosas oxidem devido ao contato com o ar.
- *Abaixador do ponto de fluidez:* permite que o óleo mantenha sua fluidez mesmo em baixas temperaturas. Os mais comuns são polímeros metacrilato de alta densidade.
- *Corantes:* permitem a identificação visual do tipo de óleo.
- *Bactericidas:* evitam a proliferação de bactérias e fungos que podem prejudicar o bom desempenho do lubrificante. São utilizados fenóis, álcoois e compostos clorados.

O tipo e a quantidade de aditivo são determinados ou definidos por cada

produtor de óleo acabado e não pelo produtor de óleo básico, sendo a Petrobras Distribuidora S.A., COSAN Lubrificantes e Especialidades S.A., Ipiranga Lubrificantes S.A. e Shell Brasil Petróleo LTDA. as principais produtoras de óleo acabado do Brasil (ANP, 2019).

A vida útil dos lubrificantes depende diretamente de quanto e como o automóvel é utilizado, e fatores como tipo de combustível, quilometragem de rodagem, condições de condução (tráfego – “anda-e-para”, clima, poeira), marca de óleo e condição das peças do motor influenciam diretamente essa vida útil. Sabe-se que com o tempo os óleos perdem suas propriedades, como situações severas de uso do veículo, muito tempo em tráfego lento, alta temperatura externa, oxidação devido à pressão e alta temperatura, a contaminação do óleo com sujeira, areia, poeira e até mesmo com a mistura inapropriada de outro tipo de lubrificante faz com que haja a necessidade de troca de óleo antes do previsto (DE CASTRO, 2014). Entretanto, os fabricantes automotivos assim como a grande maioria das marcas de óleo do mercado preveem troca, e conseqüentemente a validade, de acordo com a quilometragem trafegada pelo veículo ou tempo de permanência do óleo no cárter.

A estabilidade do óleo lubrificante é uma das características que garantem bom desempenho no motor, portanto a manutenção da temperatura de trabalho bem como o monitoramento de tempo de uso é de extrema importância para a manutenção das condições de proteção do motor. Devido sua composição básica de hidrocarbonetos, como consequência da variação de temperatura, fenômenos como oxidação ocorrem e causam quebra de cadeias de carbono e geração de radicais livres, e reações em cadeia, como ramificação e extensão (BARMAN, 2002). Os radicais livres então se decompõem em compostos oxigenados, como hidroperóxidos e peróxidos, os quais produzem derivados secundários como cetonas, ésteres, aldeídos, álcoois e compostos insaturados, que são mais estáveis e podem ser apontados com maior facilidade quando o aquecimento ocorre em temperaturas mais elevadas ( $> 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), além de serem responsáveis pela alteração na cor e no odor do óleo (BARMAN, 2002; MUIK et al., 2005; REDA et al., 2007).

O aumento de temperatura acelera o processo de oxidação, assim como quando em contato com o ar, provoca reações conhecidas por oxipolimerização e decomposição termo-oxidativa (REDA et al., 2007). O fenômeno de auto oxidação também pode ocorrer, visto que para isso o oxigênio deve reagir com radicais livres. Acima de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  é possível identificar alguns produtos da oxidação, porém são

considerados voláteis e não interferem na composição do lubrificante. Óleos em forma líquida em temperatura ambiente tendem a ser insaturados, normalmente ácidos carboxílicos, tornando-os mais sensíveis à termo-oxidação e ao ataque de radicais. Além disso, quanto maior o grau de insaturação, maior a oxidação em função do aquecimento e maior tendência a formar compostos oxigenados (REDA et al., 2007, CHENG et al. 2017; ALVARENGA et al., 2018).

No Brasil, o órgão regulador responsável pelo controle de qualidades dos lubrificantes é a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através do Programa de Monitoramento dos Lubrificantes (PML). Além de fiscalizar os produtos comercializados, o PML realiza testes como os de viscosidade cinemática a 40 °C e 100 °C, ponto de fulgor, índice de viscosidade (IV), teores de cálcio, magnésio, zinco e fósforo, e também utiliza a espectroscopia de infravermelho para identificar possível contaminação por água, óleo vegetal ou até mesmo por óleo básico naftênico, entre outros testes (ANP, 2018).

Após o uso, os óleos devem ser descartados adequadamente podendo ser no revendedor ou em algum representante autorizado da ANP, para então serem recolhidos pelas unidades de coleta. Atualmente no Brasil há 43 unidades de coleta de óleo lubrificante usado ou contaminado regulamentadas pela ANP, dentre elas LWART Lubrificantes LTDA., PETROLUB Industrial de Lubrificantes LTDA. e TASA Lubrificantes LTDA., responsáveis por mais da metade dessa coleta (54%) (ANP, 2019). As empresas coletoras geralmente são terceirizadas, e o volume coletado depende do volume de óleo acabado comercializado pelos produtores e importadores. Segundo o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), a única forma correta de descartar o óleo lubrificante usado é o rerrefino, a fim de minimizar possíveis impactos ambientais, onde o produto passa por um longo e complexo processo, tornando-o novamente um óleo mineral básico (CONAMA, 2005). Além deste, subprodutos são produzidos, os que possuem menor peso molecular podem ser utilizados como combustível tanto em veículos quanto em equipamentos, já os mais pesados podem ser usados em forma de gesso agrícola, além de funcionarem como combustível para fornos de alta temperatura (HERWEG, 2010).

Apesar de ser proibido pelo CONAMA, acontece o descarte de OLA em ambientes inapropriados. Quando o solo é contaminado torna-se infértil, além de eliminar micro-organismos e ter a chance de se tornar uma fonte de vapores de hidrocarbonetos. Se há contaminação através da água, ocorre liberação de

compostos como o xileno e o benzeno, os quais podem causar problemas como intoxicação e asfixia de modo a prejudicar a movimentação, respiração e desenvolvimento dos animais que ali vivem. A queima desses óleos no ambiente também é inadequada, pois gera partículas que quando precipitadas e inaladas penetram no sistema respiratório humano. Além disso, o manuseio incorreto provoca o contato com compostos tóxicos e alguns podem causar câncer. A biodegradação desses óleos varia de acordo com suas características físico-químicas, o óleo mineral, por exemplo, demanda mais tempo devido à sua alta viscosidade e cadeias carbônicas longas, enquanto o óleo semissintético requer menos tempo (MONTAGNOLLI et al., 2008).

A técnica de espectroscopia Raman baseia-se no espalhamento inelástico de uma luz monocromática por uma molécula, sendo capaz de obter informações dos níveis de energia vibracional das mesmas (SOUZA, 2003). A luz que incide em uma molécula pode ser absorvida ou espalhada, e durante o espalhamento, a luz polariza a nuvem de elétrons devido à interação do campo eletromagnético com a nuvem eletrônica, devido à polarizabilidade da molécula, o que origina um estado virtual de energia. Essa energia pode decair sem perda na forma de um fóton com mesma frequência do fóton incidente, o que dá origem ao espalhamento elástico, ou então a energia do fóton incidente pode ser transferida para a molécula ou da molécula para o fóton espalhado, elevando ou diminuindo a energia do fóton espalhado e dando origem ao espalhamento inelástico ou Raman.

A radiação espalhada na forma Raman possui frequência (comprimento de onda) diferente da frequência do fóton incidente, e a maioria dos fótons espalhados inelásticamente possui energia menor que a incidente devido à transferência da energia do fóton incidente para a molécula (mais precisamente para a vibração molecular). Sendo assim, essa técnica é capaz de medir a diferença entre a energia do feixe de luz incidente e a energia do fóton espalhado e fornecer a energia vibracional da molécula (SMITH, 2019). Visto que cada composto tem sua energia vibracional, a espectroscopia Raman fornece a “impressão digital” do componente analisado, através de um espectro com a intensidade em função da mudança de frequência (deslocamento Raman). A técnica Raman vem sendo gradativamente aplicada na avaliação e identificação de compostos petrolíferos.

Ainda que escassa, a literatura traz alguns estudos elaborados a partir da espectroscopia Raman em óleos lubrificantes, como em Da Silva et al. (2017), em

que foi possível identificar diferenças nos espectros quando comparados óleo novo e usado, considerando a quilometragem rodada pelo veículo e notou-se que a maioria dos picos presentes nos óleos novos perderam intensidade e os óleos usados apresentaram maior fluorescência. A técnica Raman também foi aplicada por Barros et al. (2017) para demonstrar a alteração de picos referentes ao óleo base e identificar a degradação de lubrificantes de mancais de bombas centrífugas em função do tempo de utilização das bombas, com o intuito de propor parâmetros espectroscópicos para o momento de troca desses óleos. Devido sua formulação, alguns óleos apresentam alta fluorescência no espectro Raman, porém com o uso de outros métodos aliados ao Raman, é possível analisá-los e caracterizá-los (DURMAN, 1988).

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram escolhidos três tipos de óleo lubrificante da marca LUBRAX produzidos pela empresa Petrobras Distribuidora S.A. (Av. Fabor, S/N, Campos Elíseos, Duque de Caxias, RJ, Brasil). Um do tipo mineral, outro semissintético e um sintético como mostra a Figura 2, com especificações API e SAE escolhidas de acordo com o número de vendas/consumo do estabelecimento em que foram adquiridos, na cidade de Santos, São Paulo, Brasil. Todos os óleos são multiviscosos e recomendados para motores a gasolina, etanol, “flex” e gás natural veicular (GNV). Suas características podem ser vistas na Tabela 1.



Figura 2 – Fotos das embalagens dos óleos mineral, semissintético e sintético, respectivamente.

**Tabela 1 – Características dos óleos utilizados no estudo de acordo com seus folhetos técnicos.**

Característica	Mineral	Semissintético	Sintético
Linha	Essencial SL	Tecno	Valora
Classificação API (aplicação)	SL	SN	SN
Classificação SAE (viscosidade)	15W40	15W40	5W30
Densidade a 20/4 °C	0,8777	0,8756	0,849
Ponto de fulgor (VA) (°C)	230	235	226
Ponto de fluidez (°C)	-24	-27	-39
Viscosidade a 40 °C (cSt)	108,5	103,4	64,6
Viscosidade a 100 °C (cSt)	14,5	14,0	10,9
Índice de viscosidade	137	137	162

**Fonte:** BR PETROBRAS, LUBRAX. Lubrax Essencial SL. Janeiro, 2017; BR PETROBRAS, LUBRAX. Lubrax Tecno. Agosto, 2015; BR PETROBRAS, LUBRAX. Lubrax Valora. Abril, 2017.

O experimento consistiu em aquecer os óleos 8 h por dia durante 6 dias, mantendo-os à temperatura entre 120 e 150 °C durante o dia, como mostra a tabela 2. Esta faixa de temperatura foi escolhida visto que o óleo mineral degrada a partir de 100 °C e os demais a partir de 127 °C (AZEVEDO et al., 2005), e que a temperatura de 150 °C é utilizada como referência para o teste de viscosidade baseado em alta temperatura, alto cisalhamento (HTHS - “*high temperature, high shear*”) (DE CASTRO et al., 2014). O tempo de aquecimento de 48 h objetivou simular uma viagem com velocidade média de aproximadamente 110 km/h, onde seriam percorridos aproximadamente 5.000 km ao final, distância mínima para troca de óleo do automóvel quando opera em condições severas, porém cada caso deve ter sua necessidade avaliada individualmente. O valor médio da temperatura e desvio padrão do experimento foi de 133 °C ± 2,7 °C.

**Tabela 2 – Temperaturas médias por dia de experimento, temperatura média final e desvio padrão do experimento.**

Dia	Temperatura média (°C)		
	Mineral	Semissintético	Sintético
1	138	128	127
2	131	128	131
3	135	133	130
4	135	132	129
5	136	132	130
6	140	139	137
Média		133	
Desvio padrão		2,7	

O ensaio de aquecimento foi realizado no Laboratório de Operações Unitárias da Universidade Santa Cecília (UNISANTA), em Santos, São Paulo, Brasil. Cerca de 100 mL de cada amostra de óleo foram dispostos em diferentes béqueres, sendo um para cada tipo de lubrificante, e dispostos equidistantes em um agitador magnético macro com aquecimento (modelo Q261-22, 220 V/600 W, Quimis Aparelhos Científicos LTDA., Diadema, SP, Brasil) (Figuras 3 e 4).

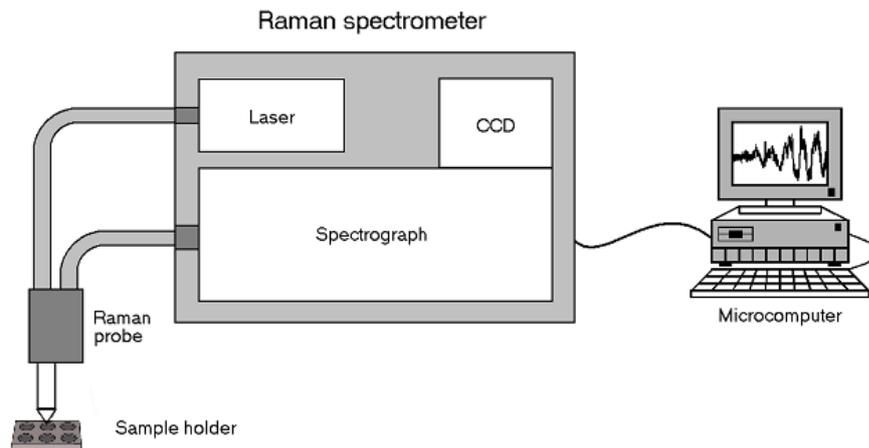


**Figura 3 – Béqueres durante o experimento na chapa de aquecimento.**



**Figura 4 – Disposição dos óleos nos béqueres, semissintético, sintético e mineral respectivamente.**

Foram coletadas aliquotas de 5 mL de óleo no início e ao final das 8 h de aquecimento de cada dia, sendo que a amostra de cada um dos óleos nos diferentes tempos de aquecimento foi acondicionada em recipiente apropriado, protegidas de luz ambiente e umidade. As amostras foram etiquetadas, estocadas em temperatura de 25 °C e então analisadas no Laboratório de Diagnóstico Óptico da Universidade Anhembi Morumbi, no Parque Tecnológico de São José dos Campos, SP, onde utilizou-se um espectrômetro Raman dispersivo (Lambda Solutions, Inc., MA, EUA, modelo P1) ilustrado na Figura 5, com as especificações conforme Bezerra et al. (2018), sendo descritas brevemente: opera com um laser diodo de comprimento de onda de 830 nm e potência de 350 mW para excitação do espalhamento e, possui resolução espectral de 4 cm<sup>-1</sup> na faixa espectral entre 400 e 1800 cm<sup>-1</sup>.



**Figura 5 – Esquema do sistema Raman dispersivo utilizado na coleta dos dados espectrais das amostras de óleo.**

**Fonte:** (Adaptado de Silveira, 2001).

Foram feitas réplicas dos espectros de cada amostra, com mínimo ajuste entre elas para garantir a precisão dos espectros. O espectrômetro teve sua calibração confirmada a partir de uma amostra de naftaleno, em que seu espectro foi obtido e comparado com a literatura e apresentou picos nas regiões padrão. Todos os espectros Raman foram pré-processados para remover a fluorescência de fundo e normalização com o auxílio do software Matlab© (The Mathworks, MA, EUA, versão R2014). O pré-processamento consistiu em remoção de fluorescência por aplicação e subtração de um polinômio de 6ª ordem em cada espectro, e normalização pela área sob a curva (norma 1) para permitir comparações entre os diferentes óleos e tempos de aquecimento. Os picos de raios cósmicos foram removidos manualmente com o auxílio do software Excel© (Microsoft Corporation, WA, EUA, versão 2003 com SP3), e por fim foi obtido o espectro médio das triplicatas.

Para compreender o efeito do aquecimento, os espectros obtidos durante as 48 h foram comparados e as regiões e picos espectrais semelhantes foram comparados com a literatura, enquanto as diferenças foram identificadas a fim de caracterizar possíveis transformações ou alterações químicas decorrentes do aquecimento.

Com o objetivo de avaliar os dados de maneira mais detalhada, utilizou-se a

técnica de análise de componentes principais (“principal component analysis” – PCA), uma técnica multivariada que tem como propósito identificar os componentes principais do espectro, suas variações e tendências, utilizando a variância dos dados coletados. Esta variância ocorre devido à diferença na composição das amostras, e devido à grande quantidade de dados que coleta-se em um experimento Raman, a PCA seleciona, através dos vetores de carregamento (“loadings”) e pesos (escores ou PCs), as variáveis mais significativas e que se relacionam com a variação da composição da amostra, desse modo os dados podem ser interpretados de maneira mais simples com uma parcela menor de informações (GARTHWAITE, 1994). Os “loadings”, também chamados vetores de carregamento, mostram as maiores variações dos espectros e são calculados de maneira que nenhuma informação espectral se repita entre eles, e de modo que não interfira na interpretação destas variações. Os escores (PCs) informam as intensidades dos vetores em cada espectro original para a devida reconstrução das informações originais (BODANESE et al., 2012; BEZERRA et al., 2018; GARTHWAITE, 1994).

A fim de observar o comportamento dos picos que sofreram alterações em suas intensidades quando comparados os espectros final e inicial, foram geradas curvas das variáveis espectrais de intensidade de cada pico versus tempo de aquecimento para cada tipo de óleo. Estas curvas de regressão foram modeladas a fim de criar uma equação multivariada de 2º grau que permitisse obter o tempo de aquecimento do óleo em função das intensidades dos vários picos de interesse e que estivessem variando significativamente em função do tempo de aquecimento. Os picos selecionados foram os que tiveram coeficiente de determinação  $R^2$  maior que 0,90 nas intensidades dos picos versus tempo de aquecimento simultaneamente para os três tipos de óleo lubrificante.

O modelo de regressão linear multivariada baseado em PLS também foi utilizado para previsão do comportamento dos óleos ao longo do tempo utilizando as variáveis espectrais. A PLS é uma ferramenta útil para determinar regressões visando previsões quando existem muitas variáveis e poucos dados amostrais (GARTHWAITE, 1994). Este modelo utiliza todo o conjunto de dados espectrais e determina as variáveis espectrais mais relevantes entre as matrizes  $X$  (variáveis de processo) e  $Y$  (variáveis de produto) (ANZANELLO, 2009). No presente trabalho, as intensidades dos espectros ( $Y$ ) foram correlacionadas com o tempo de aquecimento ( $X$ ) e através de validação cruzada entre os dados, são determinadas equações

multivariadas a fim de prever o tempo de aquecimento, apresentando os valores de coeficiente de determinação de validação cruzada ( $R^2_{cv}$ ) e de erro de previsão de validação cruzada (erro quadrático médio - RMSE<sub>cv</sub>). É considerado um modelo credível se o valor de  $R^2_{cv}$  for próximo de 1, e o valor de RMSE<sub>cv</sub> próximo de zero. O programa Chemoface foi utilizado para obter esse modelo e está disponível “online” ([www.ufla.br/chemoface/](http://www.ufla.br/chemoface/)).

### 3. RESULTADOS

A Figura 6 apresenta os espectros dos lubrificantes com seus principais picos atribuídos conforme literatura (BASTIAN et al., 1973; VERMA et al., 1976; JOO et al., 1986; KOK et al., 1997; BAETEN et al., 1998; QUILÈS et al., 1998; BARTHUS et al., 2001; BARMAN, 2002; HUANG et al., 2004; REICH et al., 2004; HEDEGAARD et al., 2006; ALI et al., 2015), podendo ser considerada a “impressão digital” de cada tipo de óleo.

Apesar das diferentes origens dos óleos base foi possível identificar picos Raman em comum entre as amostras: de acordo com Bastian et al. (1973), a região próxima à  $720\text{ cm}^{-1}$  está relacionada com vibração em estiramento C-S, que é o caso do pico de  $718\text{ cm}^{-1}$ ; já em  $772\text{ cm}^{-1}$  tem-se vibração por deformação no modo de balanço de metileno ( $\text{CH}_2$ ) (JOO et al., 1986), e segundo Baeten et al. (1998), na região entre  $800$  e  $970\text{ cm}^{-1}$  ocorrem as vibrações de ligações simples C-C e C-O, como a que ocorre em  $839\text{ cm}^{-1}$ .

Na região de  $1079\text{ cm}^{-1}$  ocorre vibração por estiramento C-C fora de fase (ALI et al., 2016) e estiramento C-C em  $1154\text{ cm}^{-1}$  (HEDEGAARD et al., 2006). Na região de  $1304\text{ cm}^{-1}$  ocorre torção do metileno (BARTHUS et al., 2001), vibração de deformação C-H em  $1440\text{ cm}^{-1}$  (BAETEN et al., 1998) e deformação de metil ( $\text{CH}_3$ ) em  $1457\text{ cm}^{-1}$  (VERMA et al., 1976).

Os picos representados por  $1063$ ,  $1343$  e  $1667\text{ cm}^{-1}$  podem caracterizar as regiões T, D e G, respectivamente, presentes em carbono amorfo, pois de acordo com Reich et al. (2004), essas regiões possuem três picos largos em posições próximas às referidas e podem deslocar de acordo com o comprimento de onda do laser, como o que pode ter ocorrido no presente trabalho ( $830\text{ nm}$  de excitação).

As semelhanças existentes entre os óleos mineral e semissintético ocorrem nos picos  $1002\text{ cm}^{-1}$ , com a vibração em modo de balanço do grupo metil (KOK et al., 1997), o estiramento linear de C-C em  $1380\text{ cm}^{-1}$  (HUANG et al., 2004) e o estiramento de anel aromático representado pelo pico  $1612\text{ cm}^{-1}$  (BARMAN, 2002). Já os óleos semissintético e sintético apresentam com exclusividade o estiramento C-C indicado em  $892\text{ cm}^{-1}$  (QUILÈS et al., 1998).

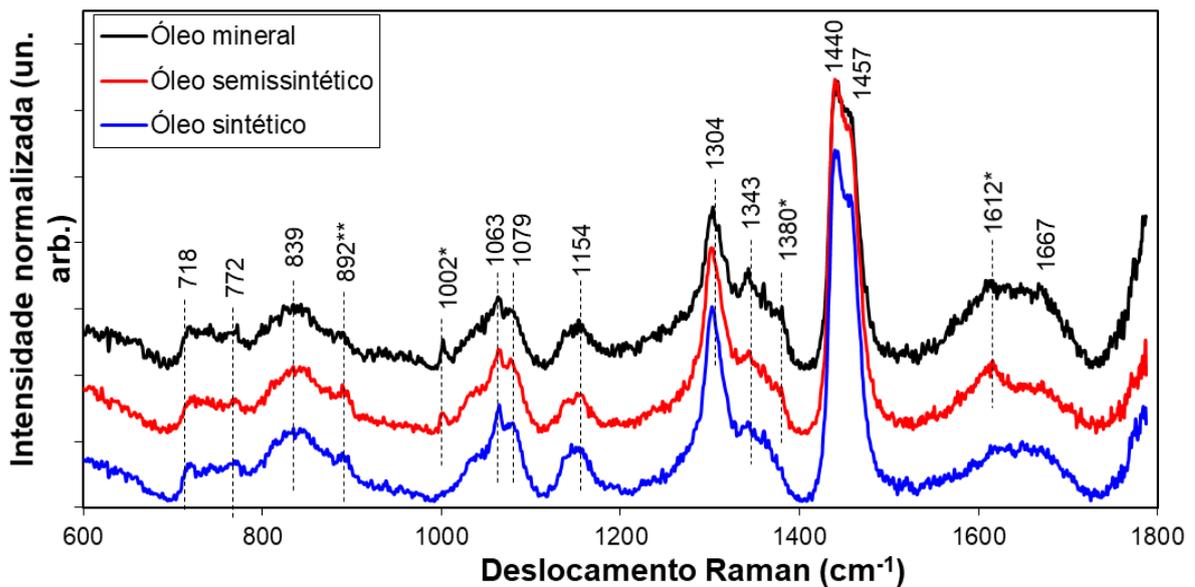


Figura 6 – Espectro Raman dos óleos mineral, semissintético e sintético com seus principais picos (com “offset” entre os espectros para não haver sobreposição). O símbolo \* indica pico em comum entre óleo mineral e semissintético e o símbolo \*\* indica pico em comum entre óleo semissintético e sintético.

Na Figura 7 foi possível identificar a diferença nos espectros do mesmo tipo de óleo em função do tempo de aquecimento, indicando a ocorrência de degradação do óleo através da queda de intensidade de alguns picos e do aumento de intensidade de outros picos.

Os picos 1, 2, 3 e 4 representam as regiões de 1076, 1304, 1440 e 1457  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, e apresentaram diminuição de intensidade ao longo das 48 h. A região do pico 1 sugere a presença de carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) (SAHU et al., 2002), porém na região de 1304  $\text{cm}^{-1}$  do pico 2 ocorre movimento de torção de metileno. Em 1440  $\text{cm}^{-1}$  (pico 3) há vibração por deformação de metileno em modo tesoura, podendo indicar alcanos e cicloalcanos (ORANGE et al., 1996; BAETEN et al., 1998), e no pico 4 ocorre deformação assimétrica de metileno (VERMA et al., 1976; BARMAN, 2002).

As regiões de 1204 e 1653  $\text{cm}^{-1}$ , equivalentes aos picos 5 e 6 respectivamente, tiveram suas intensidades aumentadas com o decorrer do experimento, indicando vibrações de balanço e de torção combinadas do metileno ( $\text{CH}_2$ ) (BELLAN et al., 2008) para o primeiro, e o segundo se refere a vibração de estiramento  $\text{C}=\text{C}$  *cis* (YANG et al., 2001). Essas regiões também podem caracterizar

picos de carbono amorfo, os quais podem variar sua região espectral por fatores como concentração de hidrogênio e comprimento de onda do laser (FERRARI et al., 2000; REICH et al., 2004; CASIRAGHI et al., 2005).

Ao final do experimento, o óleo semissintético foi o que apresentou maior variação em seu espectro e conseqüentemente em sua estrutura química, como mostra a Figura 8.

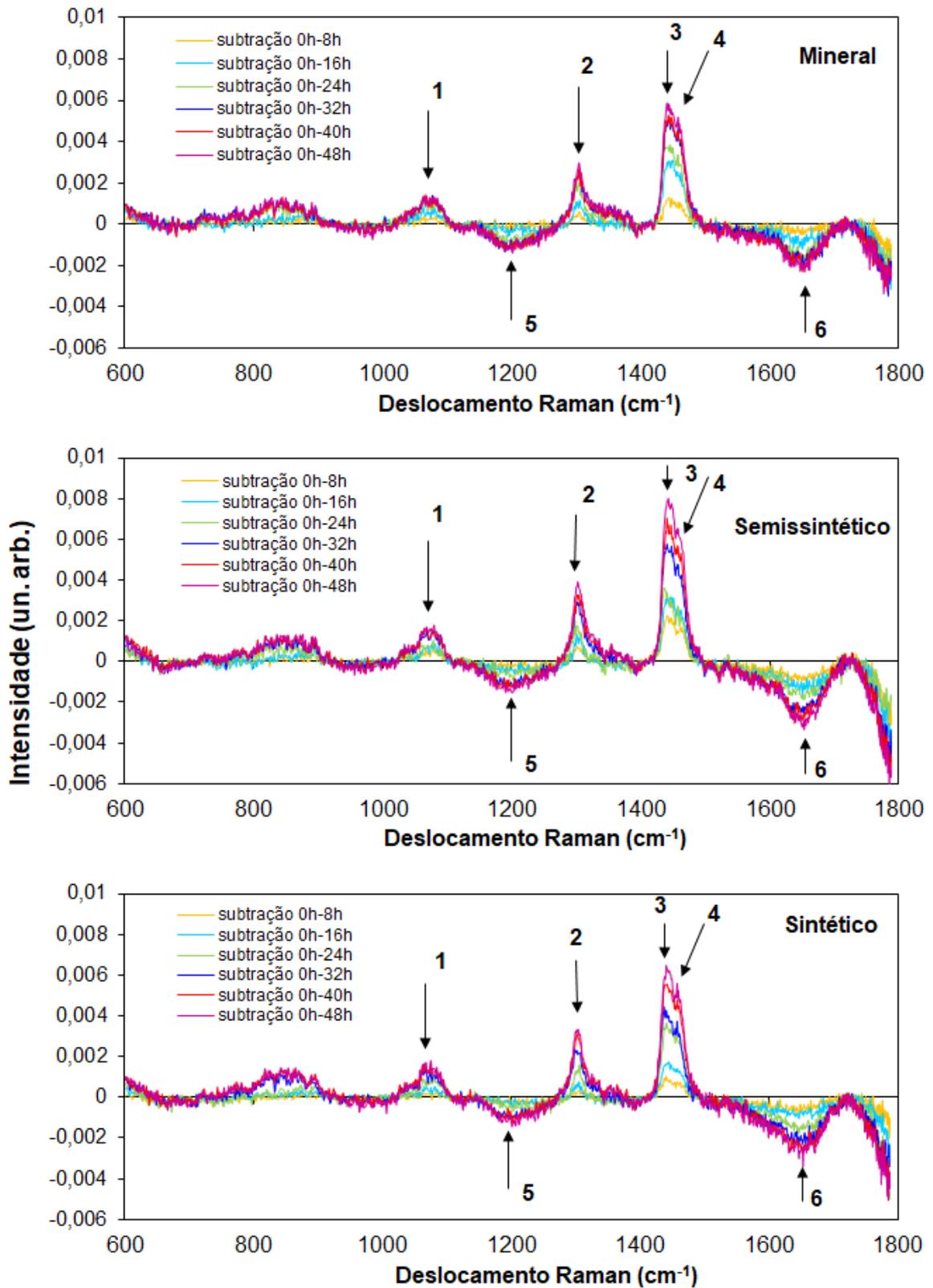
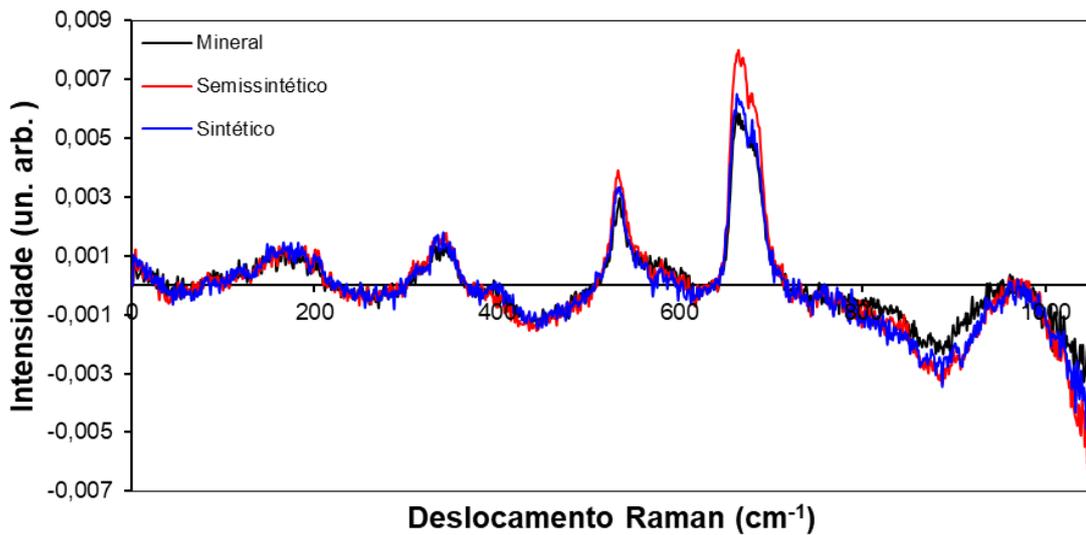


Figura 7 – Diferenças espectrais dos óleos tipo mineral, semissintético e sintético sem aquecimento (0 h) e após aquecimento de 8 h, 16 h, 24 h, 32 h, 40 h e 48 h (temperatura de aquecimento entre 120 e 150 °C, média 132,8 °C e desvio 2,68).



**Figura 8 – Comparação entre os espectros da subtração 0 – 48 h dos três óleos lubrificantes.**

Para melhor entendimento do comportamento dos óleos ao longo do tempo de experimento, foram plotados na Figura 9 os espectros dos óleos no tempo inicial de 0 h (A) e tempo final em 48 h (B), onde pode ser observado que os óleos semissintético e sintético apresentam espectros equivalentes no início do aquecimento, enquanto que após o período de aquecimento de 48 h, o óleo semissintético se equivale ao mineral, o que sugere a perda de suas propriedades químicas de óleo base.

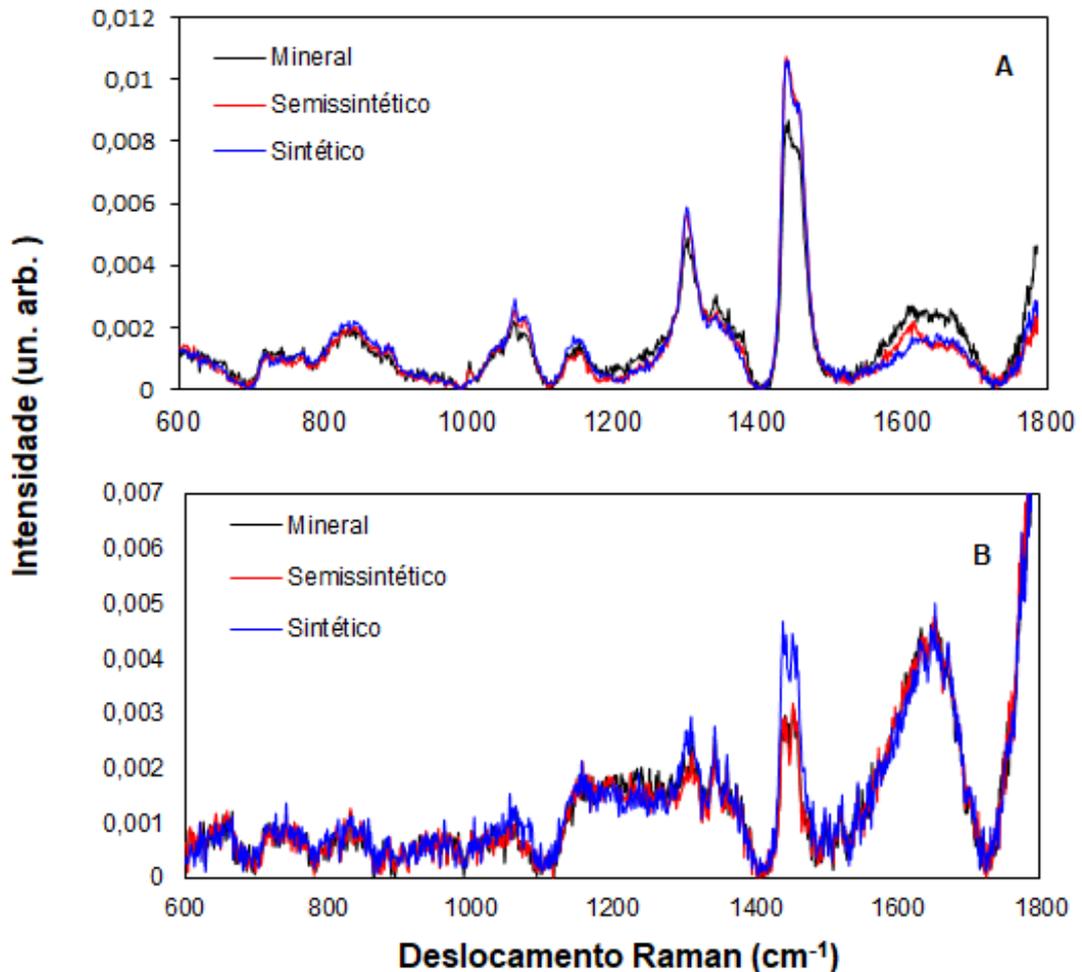


Figura 9 – Comparação entre os espectros dos três tipos de óleo em 0 h (A) e em 48 h (B).

Através do processamento de dados pela técnica PCA, foi possível identificar de maneira mais detalhada o que aconteceu com cada óleo, como mostra a Figura 9. Como já observado na Figura 7, cada óleo degrada de maneira diferente, e a análise dos vetores de carregamento (“Loadings”) mostraram que as intensidades dos escores (PCs) são diferentes para os diferentes óleos em função do tempo de aquecimento, como mostra a Figura 10. O “Loading” 1 apresenta características espectrais gerais de óleo; pelo escore PC1 pode-se perceber que o óleo mineral tem suas propriedades mais degradadas com o passar das 48 h, e o semissintético apesar de em tempos pequenos (até 16 h) possuir intensidade semelhante ao sintético, o que sugere pequena degradação até esse tempo, ao final das 48 h suas características de degradação estão mais semelhantes ao óleo

mineral, já que a intensidade do PC1 cai e fica próxima ao do mineral. O óleo sintético é o que apresenta a intensidade do PC1 com menor diferença em 48 h com relação ao tempo inicial.

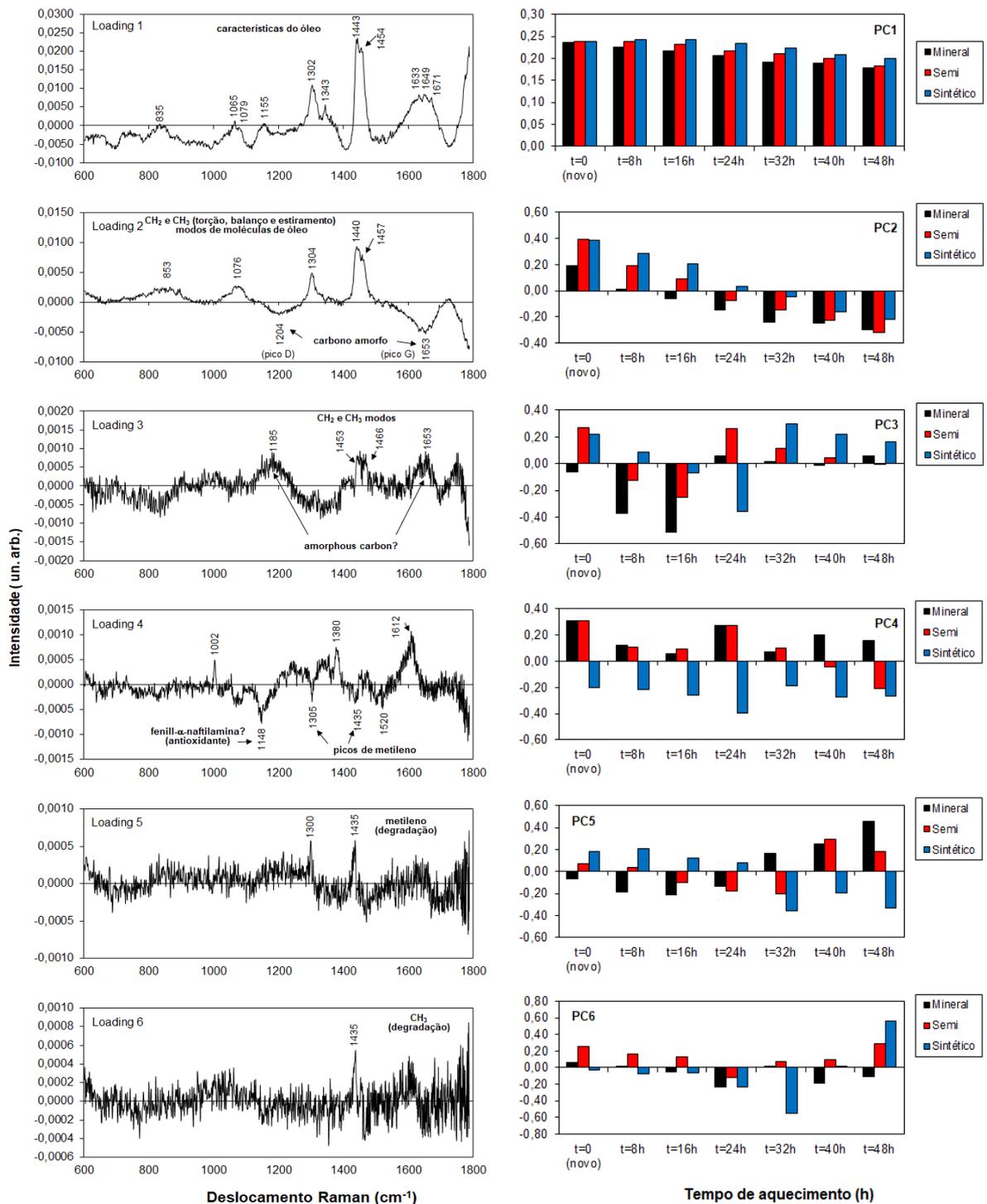
O “Loading” 2 indica importantes regiões como:  $835\text{ cm}^{-1}$ , que representa estiramento metil ( $\text{CH}_3$ ), e picos em  $1076$ ,  $1304$ ,  $1440$  e  $1457\text{ cm}^{-1}$ , que representam carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), torção de metileno ( $\text{CH}_2$ ), deformação em modo tesoura de metileno e deformação assimétrica de metileno, respectivamente, descritas anteriormente. É possível notar dois novos picos negativos nas regiões de  $1204$  e  $1653\text{ cm}^{-1}$ , sugerindo formação de derivados de carbono, seja carbono amorfo ou grafite. Na análise da intensidade do PC2 é possível verificar que o óleo semissintético, apesar de equivalente ao sintético quando novo, degradou de maneira rápida e chegou a ultrapassar o mineral, que também degradou com o decorrer das 48 h. Com relação aos picos de derivados de carbono (sugestivo carbono amorfo ou grafite), o aumento na intensidade desses picos correlaciona-se com a diminuição (ou degradação) dos picos de  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$ .

O “Loading” 3 mostra os picos positivos em  $1185$  e  $1653\text{ cm}^{-1}$ , sugerindo novamente formação de carbono amorfo pois têm suas intensidades aumentadas de maneira conjunta. Já os picos positivos em  $1453$  e  $1466\text{ cm}^{-1}$  representam vibrações de deformação metileno e metil ( $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ ) (BARMAN, 2002; MENDELOVICI et al., 2000), e o PC3 é de difícil interpretação, pois mostra que os picos do “Loading” se formam no óleo mineral em 24 h e são máximos em 48 h, diminuindo ao longo do tempo restante. Os óleos semissintético e sintético possuem maiores intensidades a partir de 24 h, diminuindo mais rápido para o óleo semissintético.

O “Loading” 4 está relacionado aos picos em  $1002$ ,  $1305$ ,  $1435\text{ cm}^{-1}$  e indicam vibração de metileno ( $\text{CH}_2$ ), e o pico em  $1380\text{ cm}^{-1}$  sugere possível substituição de alcanos por alcenos (ORANGE et al., 1996). Os picos em  $1520$  e  $1612\text{ cm}^{-1}$  indicam estiramento  $\text{C}=\text{C}$  (YOSHIZAWA et al., 2001; BARMAN, 2002) e o pico destacado em  $1148\text{ cm}^{-1}$  pode ser característico de fenil-alfa-naftilamina, um antioxidante muito utilizado em lubrificantes (MANIYAZAGAN et al., 2014). O PC4 indicou que a maior variação destas características espectrais aconteceu no óleo semissintético.

O “Loading” 5 demonstrou que nos óleos mineral e semissintético surgiram vibrações referentes a ligações de metileno ( $\text{CH}_2$ ) (ORANGE et al., 1996; BAETEN et al., 1998), através dos picos em  $1300$  e  $1435\text{ cm}^{-1}$ , e isso pode ser confirmado no

PC5, que mostrou aumento de intensidade destes picos principalmente no óleo mineral. A intensidade negativa do PC5 para o óleo sintético pode sugerir que há algum efeito protetor da degradação do metileno em sua composição, pois não há aumento em seu escore. No “Loading” 6 foi possível identificar a degradação de metil ( $\text{CH}_3$ ) pela presença do pico em  $1435\text{ cm}^{-1}$  (ORANGE et al., 1996), e o PC6 sugere que esse radical estava mais presente nos óleos semissintético e sintético, o que sugere que para esses óleos houve quebra de cadeias carbônicas mais longas.



**Figura 10 – Vetores de carregamento dos componentes principais (“Loadings”) e escores (PCs) obtidos a partir do conjunto de dados contendo óleo aquecido. Os picos marcados ocorrem nas posições dos constituintes do óleo ou aos produtos de degradação e são descritos na Tabela 3.**

Para caracterizar os principais picos encontrados nos espectros, foi elaborada a Tabela 3 com suas devidas atribuições de vibração conforme literatura pertinente.

**Tabela 3 – Posições dos picos e atribuições das principais vibrações Raman dos óleos lubrificantes que foram marcadas na Figura 6 (espectro principal) e apareceram na análise PCA da Figura 9 (“Loadings”).**

Posição do pico (cm <sup>-1</sup> )	Vibração	Referência
800 – 900	C–C	Baeten et al., 1998
800 – 970	C–O	Baeten et al., 1998
990 – 1010	Respiração do anel aromático, que desloca com a substituição de hidrogênios por halogênios em benzenos para 1060-1100 cm <sup>-1</sup> para substitutos pesados	Orange et al., 1996
999	Respiração do anel de benzeno	Orange et al., 1996
1000 – 1100	Estiramento grupo C–C, molécula $-(CH_2)_n-$	Baeten et al., 1998
1060 – 1150	C–O	Baeten et al., 1998
1060	Pico T em carbono amorfo visto através de excitação UV	Ferrari, 2007
1062	Modo torção e balanço de metileno (CH <sub>2</sub> )	Orange et al., 1996
1065	Modo vibracional por estiramento	Da Silva et al., 2017
1145	Modo vibracional por deformação	Da Silva et al., 2017
1158	Modo balanço CH <sub>2</sub>	Orange et al., 1996
1168	Deformação C–H no plano	Orange et al., 1996
1266	Torção CH <sub>2</sub>	Orange et al., 1996
1267	Deformação simétrica C–H em modo balanço em dupla ligação <i>cis</i>	Guzmán et al., 2011
1269	Deformação simétrica em modo balanço do grupo =C–H	Abbas et al., 2009
1270	Deformação grupo =C–H em molécula <i>cis</i> (RCH=CHR)	Baeten et al., 1996
1290	Deformação grupo C–H em molécula <i>trans</i> (RCH=CHR)	Baeten et al., 1996
1293	Torção em fase de CH <sub>2</sub>	Orange et al., 1996
1296	Deformação em plano =CH <sub>2</sub>	Abbas et al., 2009
1302	Modo vibracional por deformação	Da Silva et al., 2017
1302	Torção em fase de metileno (CH <sub>2</sub> )	Guzmán et al., 2011
1303	Deformação de modo torção em fase de CH <sub>2</sub>	Baeten et al., 1998
1310	Deformação molecular CH <sub>2</sub> , grupo C–H	Baeten et al., 1998

(Continua)

**Tabela 3 – Posições dos picos e atribuições das principais vibrações Raman dos óleos lubrificantes que foram marcadas na Figura 6 (espectro principal) e apareceram na análise de componentes principais da Figura 9 (Loadings) (continuação).**

Posição do pico (cm <sup>-1</sup> )	Vibração	Referência
1343	Modo vibracional por estiramento	Da Silva et al., 2017
1346	Balanço CH <sub>2</sub>	Orange et al., 1996
1431	Deformação modo tesoura de CH <sub>2</sub>	Orange et al., 1996
1439 e 1446	Deformação de grupo C–H (–CH <sub>2</sub> )	Baeten et al., 2005
1440	Modo vibracional por deformação	Da Silva et al., 2017
1440	Molécula (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> – deformação (C–H)	Baeten et al., 1996
1440 – 1480	Vibração tesoura de CH <sub>2</sub> muito fraca	Abbas et al., 2009
1441,8	Deformação tesoura (angular) de CH <sub>2</sub>	Da Silva et al., 2017
1442	Deformação tesoura de metileno (CH <sub>2</sub> )	Guzmán et al., 2011
1444,9	Torção angular de CH	Da Silva et al., 2017
1445	Deformação molecular –CH <sub>2</sub> , grupo C–H	Baeten et al., 1998
1580	Modo tesoura – anel aromático	Orange et al., 1996
1606	Ligação C–C em anel aromático	Barman, 2002
1612	Quando ressaltado, possivelmente representa estiramento de aromático C–C	Barman, 2002
1621 – 1701	Estiramento de C=C	Baeten et al., 2005
1628 e 1631	Estiramento de grupo C=C (–CH=CH– <i>cis</i> )	Baeten et al., 2005
1640	Dienos conjugados	Muik et al., 2005
1650 – 1660	Estiramento C=C em molécula <i>cis</i> (RCH=CHR)	Baeten et al., 1996
1655	Estiramento de dupla ligação <i>cis</i> (C=C)	Guzmán et al., 2011
1657	Estiramento C=C em molécula <i>cis</i> (RCH=CHR)	Baeten et al., 1996
1660	Estiramento molecular <i>cis</i> (RCH=CHR); grupo C=C – moléculas olefínicas	Baeten et al., 1998
1664	Estiramento de grupo C=C	Abbas et al., 2009
1670	Estiramento C=C em molécula <i>trans</i> (RCH=CHR)	Baeten et al., 1998

Tendo em vista avaliar o comportamento dos óleos ao longo das 48 h, foram plotadas as intensidades de alguns dos picos marcados na Figura 6 em função do tempo de aquecimento, além de outros picos que sofreram mudanças significativas (picos em 1000, 1066, 1077, 1081, 1204, 1310, 1442, 1455, 1632, 1651, 1655, e 1671  $\text{cm}^{-1}$ ) na Figura 11.

Foram determinados os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e as correlações ( $r$ ), entre intensidade e tempo de aquecimento, de cada curva para um ajuste por função polinomial de 2ª ordem, que estão apresentadas na Tabela 4.

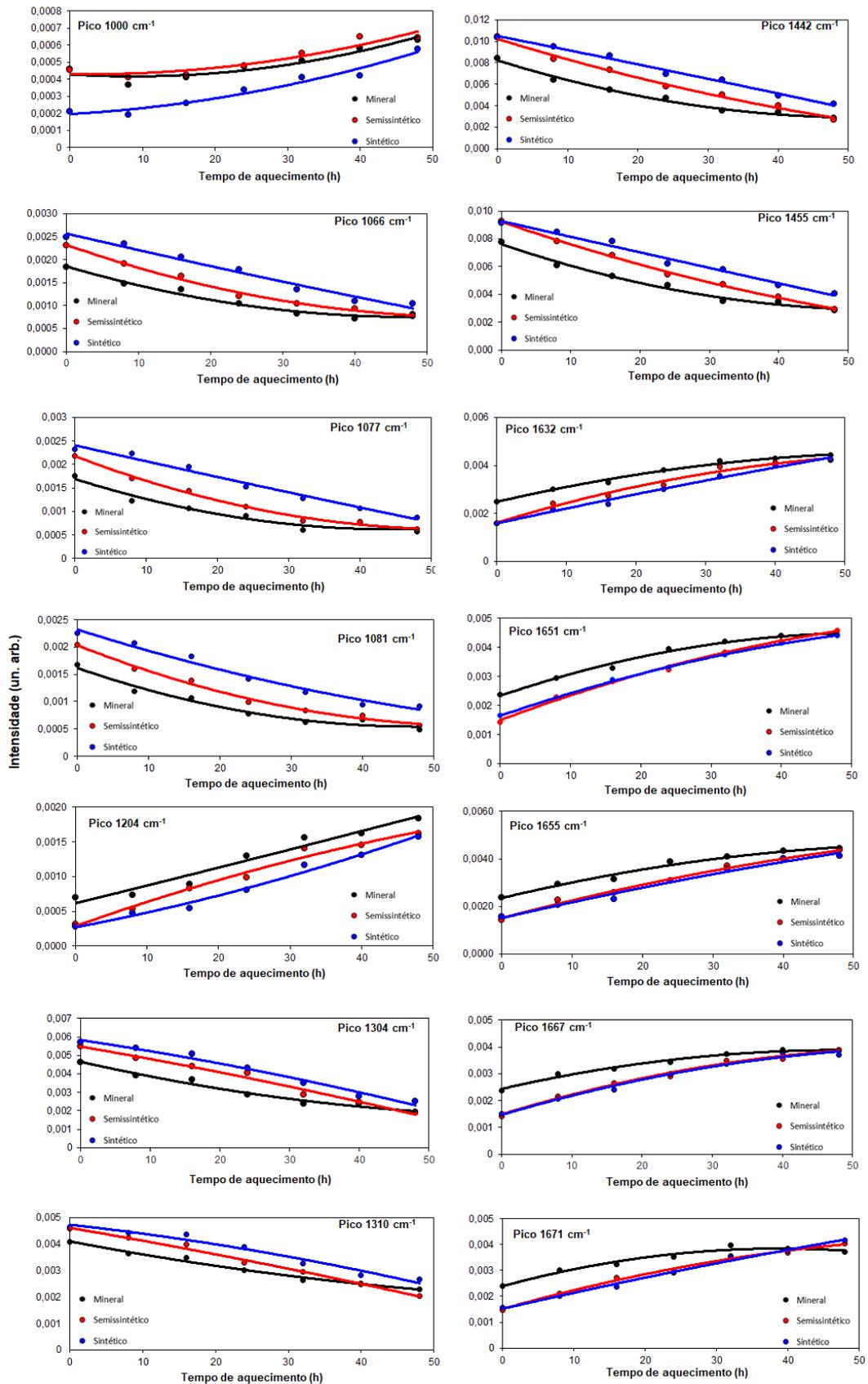


Figura 11 – Curvas do comportamento dos picos dos óleos lubrificantes com linhas de tendência baseadas em polinômio de 2ª ordem, no intervalo de 0 a 48 h.

**Tabela 4 – Coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e correlação ( $r$ ) entre as variáveis intensidade do pico versus tempo de aquecimento para cada tipo de óleo.**

Posição do pico ( $\text{cm}^{-1}$ )	Mineral		Semissintético		Sintético	
	$R^2$	$r$	$R^2$	$r$	$R^2$	$r$
1000	0,91	0,95	0,90	0,95	0,96	0,98
1066	0,97	0,99	0,99	1,00	0,98	0,99
1077	0,96	0,98	0,99	1,00	0,98	0,99
1081	0,97	0,98	0,99	1,00	0,98	0,99
1204	0,96	0,98	0,98	0,99	0,99	0,99
1304	0,98	0,99	0,98	0,99	0,98	0,99
1310	0,98	0,99	0,99	1,00	0,97	0,98
1442	0,99	0,99	0,99	1,00	0,99	1,00
1455	0,98	0,99	1,00	1,00	0,99	0,99
1632	0,99	0,99	0,98	0,99	0,99	0,99
1651	0,99	0,99	1,00	1,00	0,99	1,00
1655	0,98	0,99	0,99	1,00	0,98	0,99
1667	0,98	0,99	0,98	0,99	0,99	0,99
1671	0,97	0,98	0,99	0,99	0,99	1,00

Através das curvas da Figura 11, foram obtidas as correlações dos picos para cada tipo de óleo, sendo indicados na Tabela 4.

Foi possível observar que as intensidades dos picos em 1442, 1455 e 1651  $\text{cm}^{-1}$  apresentaram os melhores coeficientes de determinação e de correlação ( $R^2 > 0,98$  e  $r > 0,99$ ) e que esses picos podem ser empregados para modelar a degradação do óleo, ou seja, obter uma expressão que represente a variação da intensidade do pico versus tempo de aquecimento, além de permitirem a identificação de tendência de comportamento do óleo. Cada uma destas curvas foi representada a partir do modelo univariado que utiliza uma equação de 2º grau (função polinomial de 2ª ordem) representada pela equação 1:

$$y(x) = ax^2 + bx + c \quad (1)$$

onde  $y$  é a variável dependente (intensidade do pico),  $x$  é a variável independente (tempo de aquecimento em h), e as constantes  $a$ ,  $b$  e  $c$  são os coeficientes de ajuste

dos dados experimentais ao polinômio de ordem 2. A partir desta função univariada (uma para cada pico) é possível modelar uma função multivariada que represente o comportamento do óleo aquecido a partir das intensidades de vários picos. A função multivariada (modelo multivariado) pode ser assim representada pelas equações (2) e (3):

$$y_1(x) + y_2(x) + \dots + y_n(x) = (a_1x^2 + b_1x + c_1) + (a_2x^2 + b_2x + c_2) + \dots + (a_nx^2 + b_nx + c_n) \quad (2)$$

$$Y(x) = (a_1 + a_2 + \dots + a_n)x^2 + (b_1 + b_2 + \dots + b_n)x + (c_1 + c_2 + \dots + c_n) \quad (3)$$

$$Y(x) = Ax^2 + Bx + C \quad (4)$$

onde  $y_1, y_2, \dots, y_n$  são as variáveis correspondentes às intensidades dos picos de interesse,  $x$  é o tempo de aquecimento (em h) e  $a_1, a_2, \dots, a_n, b_1, b_2, \dots, b_n$  e  $c_1, c_2, \dots, c_n$  são os coeficientes das equações de cada um dos  $n$  picos utilizados no modelo de função polinomial.

A partir da equação (4), a obtenção do tempo de uso do óleo é dada pela identificação das intensidades dos picos ( $y$ ) em cada espectro, obtendo-se  $Y$  real (ou experimental) e resolvendo-se a equação do 2º grau em  $x$ , encontrando-se desta forma o valor do tempo de aquecimento para o referido conjunto de picos dos espectros Raman das amostras aquecidas.

O método polinomial de 2ª ordem foi aplicado nos picos com maior  $R^2$ , (picos 1442, 1455 e 1651  $\text{cm}^{-1}$ ), onde os coeficientes  $a, b$  e  $c$  das respectivas equações foram somados, gerando uma equação para cada tipo de óleo. Os valores de  $Y$  real foram aplicados nessas equações para obter o valor de  $x$  real, ou seja, para prever o tempo de aquecimento, como mostra a Figura 12. Esse modelo permitiu obter valores de  $R^2, r$  e erro padrão, de acordo com a função EPADYX do Excel, exibidos na Tabela 5.

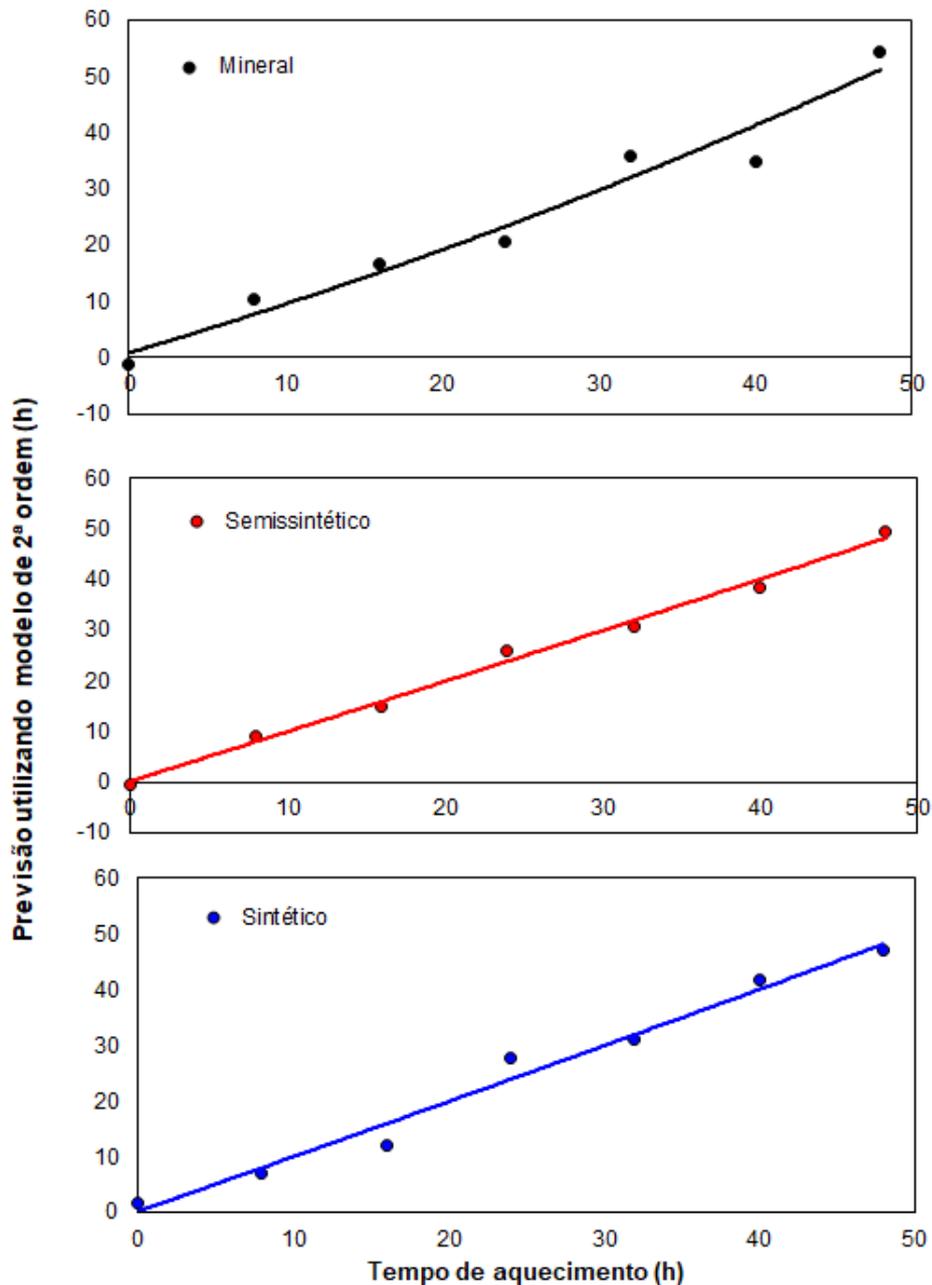


Figura 12 – Resultado do modelo multivariado de 2ª ordem, mostrando a correlação entre o tempo de aquecimento previsto pelo modelo (eixo y) versus o tempo real (eixo x) para os três tipos de óleos lubrificantes utilizando os picos 1442, 1455 e 1651  $\text{cm}^{-1}$ .

Tabela 5 – Coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e de correlação ( $r$ ) e erro padrão (EPADYX) entre o tempo de aquecimento previsto pelo modelo versus o tempo real dos óleos pelo modelo multivariado de 2ª ordem.

Tipo de óleo	Valor de $R^2$	Valor de $r$	Erro padrão (EPADYX) (h)
Mineral	0,96	0,98	4,0
Semissintético	0,99	0,99	1,6
Sintético	0,98	0,99	2,7

Além do modelo multivariado baseado nas intensidades dos picos com alto  $R^2$ , foi modelada através do programa Chemoface ([www.ufla.br/chemoface/](http://www.ufla.br/chemoface/)) a regressão linear multivariada baseada em PLS das variáveis espectrais Raman contidas em todo o espectro versus tempo de aquecimento, o qual obtém através do espectro todo (ou seja considerando todos os picos) as variáveis que possuem maior relevância para as correlações temporais, e prevê esse tempo de aquecimento através da validação cruzada entre todos os fatores de entrada e os tempos. Isso resulta em bons valores de  $R^2$  e erro significativamente pequeno, considerando um experimento de longa duração, como pode ser observado na Tabela 6. A Figura 13 apresenta as previsões do tempo de aquecimento obtidas no modelo PLS versus o valor do tempo de aquecimento real do experimento.

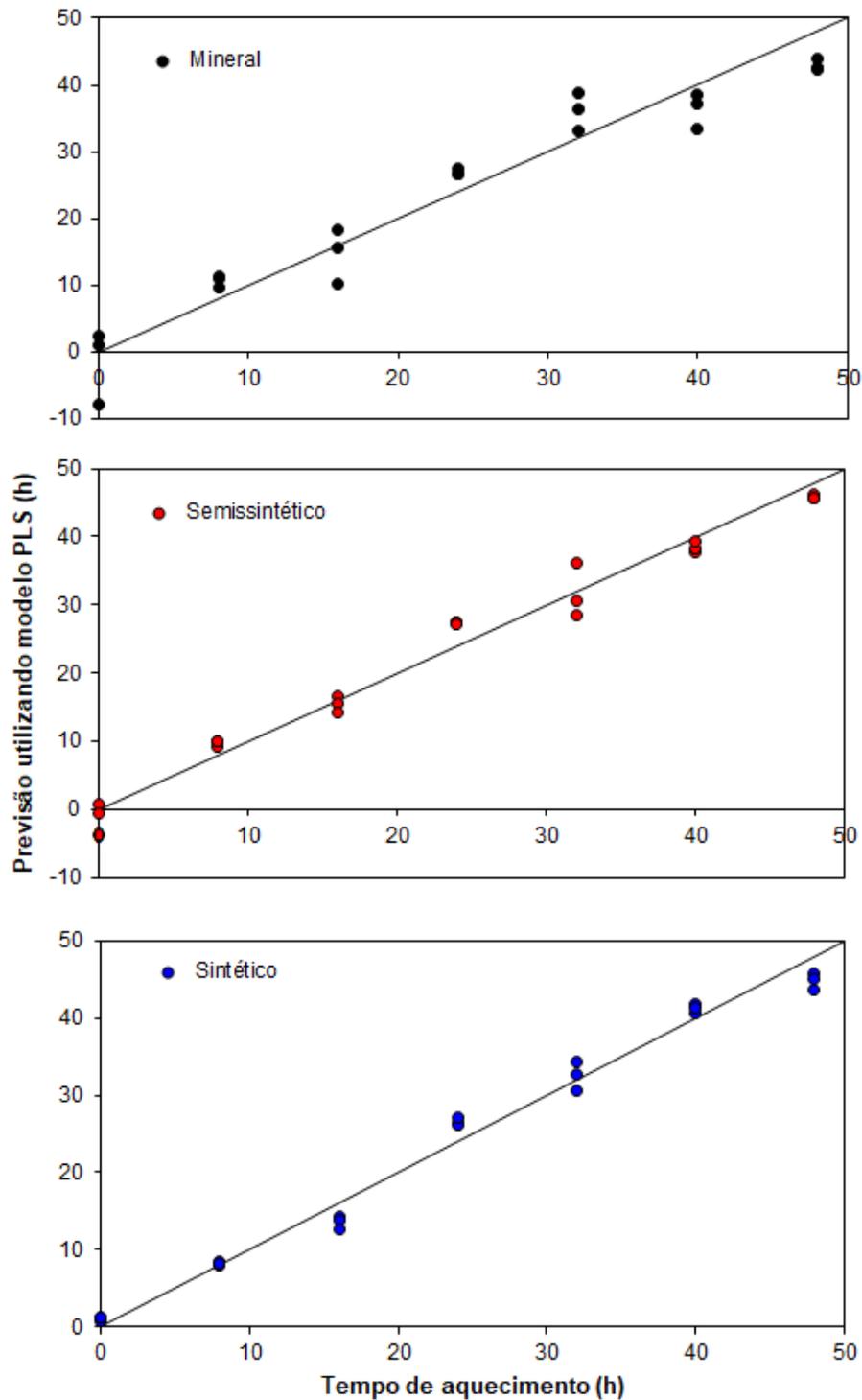


Figura 13 – Resultado do modelo de regressão multivariada PLS, mostrando a correlação entre o tempo de aquecimento previsto pelo modelo (eixo y) versus o tempo real (eixo x) para os três tipos de óleos lubrificantes.

Tabela 6 – Coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e de correlação ( $r$ ) e erro padrão RMSEcv entre o tempo de aquecimento previsto pelo modelo versus o tempo real dos óleos pelo modelo PLS.

Tipo de óleo	Valor de $R^2$	Valor de $r$	Erro padrão
--------------	----------------	--------------	-------------

			(RMSEcv) (h)
Mineral	0,93	0,96	4,1
Semissintético	0,98	0,99	2,3
Sintético	0,98	0,99	2,1

#### 4. DISCUSSÃO

De acordo com o método ASTM D5844, a temperatura para oxidação de OLAs é especificada em 127 °C, e segundo ASTM D5533, para testar o desgaste do motor, a temperatura de ensaio é especificada em 149 °C, valores estes que foram atingidos durante o experimento, podendo afirmar que houve oxidação de alguns compostos (BARMAN, 2002).

As regiões 1, 2, 3 e 4 do espectro representadas na Figura 7 evidenciam esse fenômeno de degradação, através da queda de intensidade dos picos 1076, 1304, 1440 e 1457  $\text{cm}^{-1}$ . Segundo Baeten et al. (1998), os picos de 1302, 1442 e 1655  $\text{cm}^{-1}$  aparecem devido à oxidação, ademais o aumento na intensidade do pico em 1655  $\text{cm}^{-1}$  pode ser relacionado à formação de dieno devido à polimerização em altas temperaturas (ALVARENGA et al., 2018). A região 5 sugere a formação de um novo composto, pois devido às condições do experimento há quebra entre as ligações e conseqüentemente novas formações. Apenas a ficha de informações de segurança do óleo semissintético foi disponibilizada no site da empresa, indicando que sua composição é em maioria hidrocarbonetos alcanos, ou seja, cadeia saturada, com poucos poliaromáticos, e segundo Barman (2002), óleos do tipo semissintético apresentaram cetonas (R-CO-R) pós-aquecimento a 149 °C.

Dois dos aditivos mais comuns dos lubrificantes automotivos, o ditiofosfato de zinco (ZDDP) e o ditiocarbamato de molibdênio (MoDTC) são anti-desgastantes e redutores de atrito, respectivamente, e quando sofrem o aumento de temperatura, oxidam e geram compostos sulfurados e fosforados, dentre eles o dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) (SALVARO, 2015). Quando combinados, esses aditivos podem formar uma fase rica em carbono amorfo com vestígios de  $\text{MoS}_2$ . (MORINA et al., 2014). Além disso, estudos mostram que o uso de carbono “diamond-like” (DLC), que são revestimentos à base de carbono amorfo, combinados com ZDDP e MoDTC, podem melhorar a qualidade dos lubrificantes (SALVARO, 2015) e já vem sendo utilizados pela indústria (GUEVREMONT et al., 2008). A formação destes compostos no óleo, sugerida pela presença de picos de carbono amorfo, é de interessante avaliação pelos fabricantes visando proteção do motor.

Sabe-se que o carbono pode existir em diversas formas seja como diamante, grafite ou amorfo, portanto hidrocarbonetos de cadeia longa e poliaromáticos como os lubrificantes podem apresentar alguma dessas formas e

retratar as regiões espectrais D e G, características desses compostos (FERRARI, 2007), porém eles podem variar em posição e intensidade de acordo com o comprimento de onda do laser incidido e da composição química do produto analisado (FERRARI et al., 2000; REICH et al., 2004;). Segundo Guo et al. (2015), a presença de grafite aumenta a intensidade do pico G, assim como desloca o pico D no eixo de deslocamento Raman quando há mudança na ligação química ou quantidade significativa de adulterante na amostra. A concentração de hidrogênio também afeta a posição do pico D, quanto maior, mais à esquerda no eixo de deslocamento Raman (CASIRAGHI et al., 2005). Apesar da literatura representar o pico D na região de 1350-1360  $\text{cm}^{-1}$  e o pico G na região de 1560-1700  $\text{cm}^{-1}$  (SCHWAN, 1996; FERRARI et al., 2000; CASIRAGHI et al., 2005), o comprimento de onda utilizado no estudo citado (~514 nm) foi inferior ao do presente estudo (de 830 nm), devido a essa diferença no comprimento do laser sugere-se o deslocamento do pico D para a região de 1200  $\text{cm}^{-1}$  e do pico G para a região de 1655  $\text{cm}^{-1}$ , regiões 5 e 6 da Figura 7.

Através da Figura 10 foi possível prever o comportamento da intensidade dos picos dos óleos, baseado nas linhas de tendência apresentadas. Cada óleo tem a sua curva característica, e cada uma delas possui uma equação polinomial na qual, inseridos os valores de intensidade do pico, pode-se analisar e/ou prever a degradação do óleo pelo tempo de aquecimento. Através dos PCs da Figura 9, também é possível avaliar o desgaste dos lubrificantes, baseado no comportamento de seus componentes principais.

Através da equação polinomial, foi possível obter uma equação geral para prever o tempo de aquecimento de cada óleo, e que permitiu definir o tempo real (obter a variável x, em h), ao substituir a variável Y experimental. Já no modelo PLS, é determinada a variável que apresenta maior correlação e menor erro dentre as variáveis mais relevantes.

Ambos os métodos multivariados utilizados para modelar a degradação de cada óleo vistos nas Figuras 12 e 13 apresentaram altas correlações. O método polinomial apresentou coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,96 para o óleo mineral e erro padrão de 4,0 h, valor acima do apresentado pelo modelo PLS para o mesmo óleo, que correspondeu a  $R^2 = 0,93$  e 4,1 h, respectivamente, sendo esse seu pior resultado. Para o óleo semissintético, o modelo polinomial também demonstrou melhor desempenho, com valores de  $R^2 = 0,99$  e erro padrão de 1,6 h, enquanto o

modelo PLS indicou  $R^2 = 0,98$  e erro de 2,3 h. Apesar de apresentarem o valor de  $R^2 = 0,98$  para o óleo sintético em ambos os métodos, o modelo PLS demonstrou vantagem em relação ao erro padrão, que foi de 2,1 h, enquanto que no modelo polinomial o erro foi de 2,7 h.

Ainda que a espectroscopia Raman seja uma técnica a ser considerada para ser utilizada na avaliação da degradação de óleos lubrificantes, a possível contaminação com compostos fluorescentes pode ser um obstáculo, causando aumento na fluorescência e dificultando a leitura do espectro (DE FARIA et al., 2002). De acordo com Bergles et al. (2013), laser de maior comprimento de onda, como o de 1064 nm, permite melhor resolução do espectro de amostras com alta fluorescência, como os derivados de petróleo e os óleos lubrificantes, pois reduz seus efeitos pela redução na absorção da radiação incidente.

Entre as vantagens da espectroscopia Raman há a possibilidade de quantificar, além de qualificar, os componentes das amostras. A técnica é excelente em reconhecer ligações entre carbonos, e como os hidrocarbonetos são a base dos lubrificantes, é visto grande potencial quanto ao seu uso para identificar a degradação dos óleos. Também permitiu desenvolver modelo de regressão linear para prever o tempo de aquecimento (ou de uso) do óleo, o que pode levar ao desenvolvimento de avaliações de desempenho dos lubrificantes em função de sua degradação ao invés do tempo de uso.

Ao considerar a durabilidade dos óleos lubrificantes, o OLA sintético é o que apresenta melhores resultados, pois foi o que apresentou menor degradação ao longo das 48 h e permitiu os menores erros de previsão do tempo de uso, enquanto os óleos mineral e semissintético apresentaram degradação equivalentes e também maiores erros de previsão do tempo, apesar do semissintético ser mais uniforme que o outro quanto à estruturação molecular. Devido a esses fatores, o óleo semissintético não apresenta vantagens em questão de custo-benefício, pois apesar de ser comercializado com valor intermediário e ter suas propriedades intermediárias, acaba saindo caro pelo que desempenha.

## 5. CONCLUSÕES

Os resultados demonstraram que ocorreu a degradação dos óleos lubrificantes em 48 h de aquecimento, onde o óleo semissintético apresentou maior degradação. Os picos em  $1076\text{ cm}^{-1}$  que representa carbonato, e os picos em  $1304$  e  $1440\text{ cm}^{-1}$  que indicam vibração de metileno por torção e modo tesoura respectivamente, e o pico em  $1457\text{ cm}^{-1}$ , que caracteriza deformação assimétrica de metil, tiveram as maiores variações em suas intensidades. O aparecimento de novos compostos, com surgimento de picos compatíveis com carbono amorfo ou grafite, através de picos nas regiões espectrais D e G em  $1204$  e  $1655\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, também puderam ser observados nos três óleos, mas mais pronunciado no óleo semissintético.

O óleo sintético demonstrou mais estabilidade ao longo do experimento, com menor variação em sua composição química, enquanto o óleo semissintético, apesar de conter óleo sintético em sua composição, degradou mais, de maneira equivalente ao óleo mineral ao longo do tempo total do experimento.

O modelo multivariado de 2ª ordem demonstrou ser melhor quanto à previsão do tempo de degradação dos óleos, visto que apresentou melhores valores de coeficientes de determinação ( $0,96 < R^2 < 0,99$ ) para todos os lubrificantes estudados.

A espectroscopia Raman demonstrou eficiência na identificação de alterações resultantes da degradação térmica dos óleos lubrificantes automotivos, e pode contribuir para a elaboração de métodos para prever o comportamento dos óleos ao longo do tempo.

O presente trabalho serve como inspiração para gerar um sistema modelo operacional, que através da combinação do modelo de previsão de tempo de aquecimento com base na intensidade dos picos, um aparelho Raman portátil e um banco de dados com as curvas de regressão, possibilitariam identificar a necessidade de troca de óleo baseando-se nas curvas de degradação.

### 5.1. Trabalhos futuros

A fim de aprimorar os resultados do modelo, sugere-se considerar um estudo com foco nas alterações particulares em cada tipo de óleo em função do

tempo e temperatura de aquecimento para tempos de aquecimento equivalentes a uso em maiores distâncias, como por exemplo 10.000 km (100 h), que é uma das recomendações de tempo de uso de óleos semissintéticos e sintéticos pelos fabricantes de motores quando não há uso intenso do veículo. Sugere-se também identificar os aditivos utilizados em cada tipo de óleo para cada fabricante, para avaliar a degradação em função da presença e concentração desses aditivos, além do uso de diferentes marcas.

Outra possibilidade é o modelamento da degradação do OLA em função do atrito, coletando amostras diretamente dos motores e analisando-as com as técnicas Raman, além de avaliar as propriedades reológicas desses óleos. Outra opção de trabalho futuro consiste em avaliar a degradação em faixas de temperatura de aquecimento bem estabelecidas.

## REFERÊNCIAS

- ABBAS, O. et al. **Assessment of the discrimination of animal fat by FT-Raman spectroscopy**. Journal of Molecular Structure, v. 924-926, p.294–300, 2009.
- ALI, H. et al. **Qualitative analysis of desi ghee, edible oils and spreads using Raman spectroscopy**. Journal of Raman Spectroscopy, v. 47, p. 706–711. 2016.
- ALVARENGA, B. R. et al. **Thermal stability assessment of vegetable oils by Raman spectroscopy and chemometrics**. Food Analytical Methods. 2018.
- ANP - Superintendência de Biocombustíveis e Qualidade de Produtos – SBQ; **Boletim Programa de Monitoramento de Lubrificantes**, n. 3, 21 p., 2018.
- ANP - Superintendência de Distribuição e Logística -SDL; **Boletim de Lubrificante**, ano 3, n. 23, 2019.
- ANZANELLO, M. J; FOGLIATTO, F. S. **Seleção de variáveis de processo relevantes na classificação de lotes de produção em categorias de qualidade**. XLI SBPO - Pesquisa Operacional na Gestão do Conhecimento, p. 948–957, 2009.
- AZEVEDO, J. B. et al. **Efeito da degradação em motor automotivo nas propriedades termogravimétricas de óleos lubrificantes minerais e sintéticos**. 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador, 2005.
- BAETEN, V.; MEURENS, M. **Detection of Virgin Olive Oil Adulteration by Fourier Transform Raman Spectroscopy**. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 44, n. 8, p. 2225–2230, 1996.
- BAETEN, V. et al. **Oil and Fat Classification by FT-Raman Spectroscopy**. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 46, n. 7, p. 2638-2646, 1998.
- BAETEN, V. et al. **Detection of the Presence of Hazelnut Oil in Olive Oil by FT-Raman and FT-MIR Spectroscopy**. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 53, n. 16, p. 6201–6206, 2005.
- BARMAN, B. N. **Behavioral differences between group I and group II base oils during thermo-oxidative degradation**. Tribology International, v. 35, p. 15–26, 2002.
- BARROS, R. L. D. et al. **Degradação de óleo lubrificante de mancais de bombas centrífugas avaliada através da espectroscopia**. Anais do Encontro Nacional de Pós-Graduação – VI ENPG v.1, p. 307–311, Santos, 2017.
- BARTHUS, R. C.; POPPI, R. J. **Determination of the total unsaturation in**

- vegetable oils by Fourier transform Raman spectroscopy and multivariate calibration.** *Vibrational Spectroscopy*, 26. p. 99–105. 2001.
- BASTIAN, E. J.; MARTIN, R. B. **Disulfide vibrational spectra in the sulfur-sulfur and carbon-sulfur stretching region.** *The Journal of Physical Chemistry*. v. 77, n. 9, p. 1129–1133. 1973.
- BELLAN, L. M., & CRAIGHEAD, H. G. **Molecular orientation in individual electrospun nanofibers measured via polarized Raman spectroscopy.** *Polymer*, v. 49, p. 3125–3129, 2008.
- BERGLES, E.; YANG, W. **1064 nm Dispersive Raman Systems for Analysis of Petroleum.** *BaySpec Pervasive Spectroscopy*, 2013.
- BEZERRA, A. C. M. et al. **Quantification of anhydrous ethanol and detection of adulterants in commercial Brazilian gasoline by Raman spectroscopy.** *Instrumentation Science & Technology*. 2018.
- BODANESE, B. et al. **Discrimination of Basal Cell Carcinoma and Melanoma from Normal Skin Biopsies *in Vitro* Through Raman Spectroscopy and Principal Component Analysis.** *Photomedicine and Laser Surgery*, v. 30, n. 7, p. 381–387, 2012.
- BR PETROBRAS, LUBRAX. **Lubrax Essencial SL.** Janeiro, 2017.
- BR PETROBRAS, LUBRAX. **Lubrax Tecno.** Agosto, 2015.
- BR PETROBRAS, LUBRAX. **Lubrax Valora.** Abril, 2017.
- CAMARA M. A. et al. **Manutenção de Equipamentos: Óleos lubrificantes automotivos.** Universidade Estadual Paulista: Faculdade de Engenharia de Bauru. Bauru, 2010.
- CASIRAGHI, C. et al. **Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons.** *Physical Review B*, v. 72, p. 085401-1–085401-14, 2005.
- CERQUEIRA, C. P. **Estudo do reaproveitamento energético de óleos lubrificantes usados.** Dissertação de mestrado. Universidade de Salvador. Salvador. 2004.
- DA SILVA, D. Q.; SILVEIRA JR, L.; PACHECO, M. T. T. **Espectroscopia Raman na medição de óleos lubrificantes automotivos.** *Anais do Encontro Nacional de Pós-Graduação – VI ENPG*, v.1, p. 107–111, 2017.
- DE CASTRO, F. D.; RAHDE, S. B. **Motores automotivos: evolução, manutenção e tendências.** Porto Alegre, Rio Grande do Sul. EdIPUCRS, 2014.
- DE FARIA, D. L. A. et al. **Espectroscopia raman: uma nova luz no estudo de**

- bens culturais.** Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia, São Paulo, v. 12, p. 249-267, 2002.
- DURMAN, R. **Proceedings of the XI International Conference on Raman Spectroscopy**, R. J. H. Clark and D. A. Long, Eds. John Wiley & Sons, Chichester, p. 967–968, 1988.
- FERRARI, A. C. **Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects.** Solid State Communications 143, p. 47–57, 2007.
- FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. **Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon.** Physical Review B – American Physical Society, v. 61, n. 20, 2000.
- GARTHWAITE, P. H. **An Interpretation of Partial Least Squares.** Journal of the American Statistical Association, v. 89, n. 425, p. 122–127, 1994.
- GUEVREMONT, J. M et al. **Enhancement of Engine Oil Wear and Friction Control Performance through Titanium Additive Chemistry.** Tribology Transactions, v. 51, p. 324–331, 2008.
- GUO, M. et al. **Characterization and lubrication performance of diesel soot nanoparticles as oil lubricant additives.** Royal Society of Chemistry Advances, 5, p. 101965–101974, 2015.
- GUZMAN, E. et al. **Application of low-resolution Raman spectroscopy for the analysis of oxidized olive oil.** Food Control, v. 22, p. 2036–2040, 2011.
- HEDEGAARD, C. et al. **Molluscan shell pigments: an in situ resonance Raman Study.** Journal of Molluscan Studies, v. 72, n. 2, p. 157–162, 2006.
- HERWEG, A. M. et al. **Armazenagem, recuperação e descarte de óleos lubrificantes.** Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho: Faculdade de Engenharia de Bauru. 2010.
- HUANG, Z. et al. **Raman spectroscopy of in vivo cutaneous melanin.** Journal of Biomedical Optics, v. 9, n. 6, p. 1198, 2004.
- JOO, T. H. et al. **Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) of 1-propanethiol in silver sol.** Journal of Physical Chemistry, v. 90, n. 22, p. 5816–5819, 1986.
- KOK, P. et al. **Resonance Raman spectroscopy of 2H-labelled spheroidenes in petroleum ether and in the Rhodobacter sphaeroides reaction centre.** Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 53, n. 3, p. 381–392, 1997.

- LOPES, P.R.M. et al. **Descarte de embalagens e quantificação do volume de óleo lubrificante residual no município de Rio Claro - SP.** HOLOS Environment, v. 8, n. 2, 2008.
- MANIYAZAGAN, M. et al. **N-phenyl-1-naphthylamine/ $\beta$ -cyclodextrin inclusion complex as a new fluorescent probe for rapid and visual detection of Pd<sup>2+</sup>.** Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 133, p. 73–79, 2014.
- MONTAGNOLLI, R. N. et al. **Persistência ambiental de óleos lubrificantes automotivos mineral e semissintético.** HOLOS Environment, v. 8, n. 2, 2008.
- MORINA, A.; ZHAO, H.; MOSSELMANS, J. F. W. **In-situ reflection-XANES study of ZDDP and MoDTC lubricant films formed on steel and diamond like carbon (DLC) surfaces.** Applied Surface Science, v. 297, p. 167–175, 2014.
- MENDELOVICI, E. et al. **Cryogenic Raman spectroscopy of glycerol.** Journal of Raman Spectroscopy, v. 31, p. 1121–1126, 2000.
- MENEZES, P. et al. **Tribology for Scientists and Engineers: From basics to advanced concept.** New York: Springer Science + Business Media, 2013.
- MUIK, B. et al. **Direct monitoring of lipid oxidation in edible oils by Fourier transform Raman spectroscopy.** Chemistry and Physics of Lipids, v.134, p. 173-182, 2005.
- NIU Tanya **Focus on O&M [Online]** // Powermag. - Powermag, 15 de 06 de 2007. – Acesso em: 16/11/2019. - <http://www.powermag.com/focus-on-om-june-2007/?pagenum=4>.
- ORANGE, D. et al. **Raman spectroscopy of crude oils and hydrocarbon fluid inclusions: A feasibility study.** Mineral Spectroscopy: A Tribute to Roger G. Burns – The Geochemical Society. Special Publication n. 5, p 65-81, 1996.
- PETROBRAS, Óleos Básicos [Online]. – Acesso em: 16/11/2019. <http://www.petrobras.com.br/pt/produtos-e-servicos/produtos/industriais/oleo-basico/>.
- QUILÈS, F.; BURNEAU, A. **Infrared and Raman spectra of alkaline-earth and copper II acetates in aqueous solutions.** Vibrational Spectroscopy, v. 16, p. 105–117, 1998.
- REDA, S. Y; CARNEIRO, P. I. B. **Óleos e Gorduras: Aplicações e Implicações.** Revista Analytica, n. 27, p. 60-67, 2007.
- REICH, S.; THOMSEN, C. **Raman spectroscopy of grafite.** Philosophical

- Transactions of the Royal Society A, v. 362, p. 2271–2288, 2004.
- SAHU, S. et al. **Identification of thaumasite in concrete by Raman chemical imaging.** Cement and Concrete Composites, v. 24, p. 347–350, 2002.
- SALVARO, D. B. **Avaliação tribológica de DLC em regime de lubrificação mista.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2015.
- SCHWAN, J. et al. **Raman spectroscopy on amorphous carbon films.** Journal of Applied Physics, v. 80, p. 440–447, 1996.
- SILVEIRA JR, L. **Correlação entre a técnica de espectroscopia Raman e a análise histopatológica das placas ateromatosas em artérias coronárias humanas.** USP - Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 109. 2001.
- SMITH, E., DENT, G. **Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach, 2<sup>nd</sup> Edition.** Editora Wiley, 2019.
- SOUZA, F. B. et al. **Avaliação do ácido láctico intramuscular através da espectroscopia Raman: novas perspectivas em medicina do esporte.** Revista Brasileira de Medicina Do Esporte, v. 9, n. 6, p. 388–395, 2003.
- TILLMANN, C. A. C. **Motores de combustão interna e seus sistemas.** Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia, Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, Colégio Técnico Industrial de Santa Maria. Pelotas, Rede e-Tec Brasil, p. 165, 2013.
- VERMA, S. P.; WALLACH, D. F. H. **Raman spectra of some saturated, unsaturated and deuterated C<sub>18</sub> fatty acids in the HCH-deformation and CH-stretching regions.** Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Lipids and Lipid Metabolism, v. 486, n. 2, p. 217–227, 1977.
- YANG, H.; IRUDAYARAJ, J. **Comparison of Near-Infrared, Fourier Transform-Infrared, and Fourier Transform-Raman Methods for Determining Olive Pomace Oil Adulteration in Extra Virgin Olive Oil.** Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 78, n. 9, p. 889–895, 2001.
- YOSHIZAWA, M. et al. **Vibrational relaxation of the 2A<sub>g</sub><sup>-</sup> excited state in all-trans-β-carotene obtained by femtosecond time-resolved Raman spectroscopy.** Physical Review B – American Physical Society, v. 63, n. 18, p. 180301-1–180301-4, 2001.

## ANEXO A – FICHA TÉCNICA LUBRAX ESSENCIAL SL

### INFORMAÇÕES TÉCNICAS

# LUBRAX ESSENCIAL SL

Óleo lubrificante mineral multiviscoso de elevado desempenho para uso nos modernos motores a gasolina, etanol, flex e GNV que exigem lubrificante com nível de desempenho API SL ou inferiores. Disponível nos graus SAE 15W-40 e SAE 20W-50.

**LUBRAX ESSENCIAL SL** oferece uma maior proteção contra a formação de borras e depósitos, mesmo a altas temperaturas, reduzindo o desgaste e a corrosão das partes lubrificadas.

**LUBRAX ESSENCIAL SL** possui uma elevada resistência à oxidação e aditivação que confere ao óleo uma elevada estabilidade térmica. Possui um excelente desempenho em qualquer temperatura e permite partidas rápidas, mesmo a baixas temperaturas.

**LUBRAX ESSENCIAL SL** é recomendado para uso em todos os motores a gasolina, etanol, flex e GNV de veículos nacionais ou importados com injeção eletrônica e multiválvulas, sendo compatível com os conversores catalíticos e atende ao nível de desempenho API SL, conforme protocolo do ACC (American Chemistry Council).

Aditivos- anticorrosivo, antidesgaste, antiespumante, antioxidante, detergente, dispersante, agente de reserva alcalina, melhorador do índice de viscosidade e abaixador do ponto de fluidez.

#### ANÁLISES TÍPICAS \*

GRAU SAE		15W-40	20W-50
Densidade a 20/4°C		0,8777	0,8833
Ponto de Fulgor (VA)	(°C)	230	235
Ponto de Fluidez	(°C)	-24	-15
Viscosidade a 40°C	(cSt)	108,5	143,1
Viscosidade a 100°C	(cSt)	14,5	18,8
Índice de Viscosidade		137	149
Cinzas Sulfatadas	(%peso)	0,90	0,90

\*As Análises Típicas representam os valores modais da produção, não constituindo especificações. Para informações mais detalhadas primeiramente consulte nossa assistência técnica.

Janeiro/2017

**LUBRAX** **BR** **PETROBRAS**

Não necessita de aditivação extra. Para descarte use as instalações dos postos de serviço, conforme Resolução CONAMA 362/05. Preservar o meio ambiente é responsabilidade de todos.

## ANEXO B – FICHA TÉCNICA LUBRAX TECNO

## INFORMAÇÕES TÉCNICAS

LUBRAX  
TECNO

Óleo lubrificante multiviscoso semissintético para uso nos modernos motores a gasolina, etanol, flex e GNV (injeção eletrônica, multiválvulas e turboalimentados). Aprovado no nível de desempenho API SN. Disponível no grau de viscosidade SAE 10W-40 e 15W-40.

**LUBRAX TECNO** oferece uma maior proteção contra a formação de borras e depósitos, mesmo a altas temperaturas, reduzindo o desgaste e a corrosão das partes lubrificadas.

**LUBRAX TECNO** possui uma elevada resistência à oxidação, bem como o componente sintético empregado e sua aditivação conferem ao produto uma elevada estabilidade térmica e maior proteção contra a formação de borras.

**LUBRAX TECNO** possui excelente desempenho em qualquer temperatura e permite partidas rápidas, mesmo a baixas temperaturas.

**LUBRAX TECNO** é recomendado para uso nos modernos motores a gasolina, etanol, flex e GNV de veículos nacionais ou importados com injeção eletrônica, multiválvulas e turboalimentados, sendo compatível com conversores catalíticos.

**LUBRAX TECNO** atende ao nível de desempenho API SN, sendo qualificado no API de acordo com os protocolos do ACC (American Chemistry Council).

Aditivos- anticorrosivo, antidesgaste, antiespumante, antioxidante, detergente, dispersante, agente de reserva alcalina, melhorador do índice de viscosidade e abaixador do ponto de fluidez.

## ANÁLISES TÍPICAS \*

GRAU SAE		10W-40	15W-40
Densidade a 20/4°C		0,8707	0,8756
Ponto de Fulgor (VA)	(°C)	230	235
Ponto de Fluidez	(°C)	-30	-27
Viscosidade a 40°C	(cSt)	94,08	103,4
Viscosidade a 100°C	(cSt)	14,2	14,0
Índice de Viscosidade		156	137
Cinzas Sulfatadas	(%peso)	0,79	0,79

\*As Análises Típicas representam os valores modais da produção, não constituindo especificações. Para informações mais detalhadas primeiramente consulte nossa assistência técnica.

Agosto/2015

**LUBRAX** **BR** **PETROBRAS**

Não necessita de aditivação extra. Para descarte use as instalações dos postos de serviço, conforme Resolução CONAMA 362/05. Preservar o meio ambiente é responsabilidade de todos.

## ANEXO C – FICHA TÉCNICA LUBRAX VALORA

## INFORMAÇÕES TÉCNICAS

## LUBRAX VALORA

Óleo lubrificante multiviscoso sintético para modernos motores a gasolina, etanol, flex e GNV. Proporciona redução no consumo de combustível e maior proteção do motor. Disponível nos graus SAE 0W-20 e SAE 5W-30, superando as exigências dos níveis de desempenho API SN/RC e ILSAC GF-5.

**LUBRAX VALORA** controla a formação de depósitos mesmo sob condições de extrema severidade, reduzindo o desgaste e a corrosão das partes lubrificadas. Sua aditivação lhe garante ainda baixa oxidação.

**LUBRAX VALORA** possui aditivação que permite melhor desempenho em qualquer temperatura, possibilitando partidas rápidas, mesmo a baixas temperaturas.

**LUBRAX VALORA** possui formulação que proporciona economia de combustível para motores a gasolina operando em regime severo, além de maior proteção ao motor.

**LUBRAX VALORA** é recomendado para uso em todos os motores de elevado desempenho a gasolina, etanol, flex e GNV com injeção eletrônica, multiválvulas e turboalimentados, sendo compatível com conversores catalíticos.

**LUBRAX VALORA 0W-20** atende às especificações FORD WSS-M2C947-A e Chrysler MS6395. Podendo ser também utilizado em veículos que requeiram lubrificantes 5W-20.

**LUBRAX VALORA 5W-30** atende às especificações FORD WSS-M2C946-A e Chrysler MS6395. Podendo ser também utilizado em veículos que requeiram lubrificantes 10W-30 como HONDA, TOYOTA e demais fabricantes.

Aditivos- anticorrosivo, antidesgaste, antiespumante, antioxidante, detergente, dispersante, agente de reserva alcalina, redutor de fricção, melhorador do índice de viscosidade e abaixador do ponto de fluidez.

## ANÁLISES TÍPICAS \*

GRAU SAE		0W-20	5W-30
Densidade a 20/4°C		0,844	0,849
Ponto de Fulgor (VA)	(°C)	220	226
Ponto de Fluidez	(°C)	-45	-39
Viscosidade a 40°C	(cSt)	45,3	64,6
Viscosidade a 100°C	(cSt)	8,4	10,9
Índice de Viscosidade		167	162
Cinzas Sulfatadas	(%peso)	0,9	0,9

\*As Análises Típicas representam os valores modais da produção, não constituindo especificações. Para informações mais detalhadas primeiramente consulte nossa assistência técnica.

Abril/2017



Não necessita de aditivação extra. Para descarte use as instalações dos postos de serviço, conforme Resolução CONAMA 362/05. Preservar o meio ambiente é responsabilidade de todos.