

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

DANIEL QUEIROZ DA SILVA

**ANÁLISE DA DEGRADAÇÃO DE ÓLEOS LUBRIFICANTES AUTOMOTIVOS
PELAS TÉCNICAS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN E UV-Vis**

SANTOS/SP

2017

DANIEL QUEIROZ DA SILVA

**ANÁLISE DA DEGRADAÇÃO DE ÓLEOS LUBRIFICANTES AUTOMOTIVOS
PELAS TÉCNICAS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN E UV-Vis**

Dissertação apresentada à Universidade Santa Cecília como parte dos requisitos para obtenção de título de mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, sob orientação do Prof. Dr. Marcos Tadeu Tavares Pacheco e coorientação do Prof. Dr. Landulfo Silveira Junior.

SANTOS/SP

2017

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

629.255 DA SILVA, Daniel Queiroz.
S579a

Análise da degradação de óleos lubrificantes automotivos pelas técnicas de espectroscopia Raman e UV-Vis / Daniel Queiroz da Silva. - 2017.

82 p.: il.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Tadeu Tavares Pacheco.

Coorientador: Prof. Dr. Landulfo Silveira Júnior.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Santa Cecília, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Santos/SP, 2017.

1. Óleo automotivo degradado. 2. Espectroscopia Raman. 3. Espectroscopia de Absorção. 4. Espectroscopia de Transmitância. 5. PCA.

I. PACHECO, Marcos Tadeu Tavares. II. SILVEIRA Jr., Landulfo. III. Análise da degradação de óleos lubrificantes automotivos pelas técnicas de espectroscopia Raman e Absorbância.

Dedico este trabalho a meus queridos pais, Maria Inês Queiroz da Silva e João Geraldo da Silva, a meus irmãos João Ricardo Queiroz da Silva e Danilo Aparecido Queiroz da Silva (in memoriam) e a minha noiva Jennifer Cristina Azevedo Santos que me apoiaram e tiveram paciência para suportar minha ausência.

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer primeiramente a Deus por tudo.

Ao meu orientador Prof. Dr. Marcos Tadeu Tavares Pacheco por acreditar em mim, por toda orientação e direcionamento desde o início.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Landulfo Silveira Junior pelo suporte na aquisição dos dados e análise das amostras de espectroscopia Raman.

A Prof. Dra. Luciana Lopes Guimarães pelo suporte na aquisição dos dados de espectroscopia de absorbância e transmitância.

A Prof. Me(a) Dorotéa Vilanova Garcia, que carinhosamente chamo de Dora, por ler e apontar tecnicamente ajustes necessários e relevantes para a melhoria deste trabalho.

Ao Centro de Inovação, Tecnologia e Educação - CITÉ da Universidade Anhembi Morumbi, situado no Parque Tecnológico de São José dos Campos no estado de São Paulo por permitir a utilização do laboratório de espectroscopia para coleta de dados Raman.

A Universidade Santa Cecília da cidade de Santos no estado de São Paulo por permitir a utilização do Laboratório de Pesquisa em Produtos Naturais para coleta dos dados de espectroscopia de absorbância e transmitância.

Os três grandes fundamentos para se conseguir qualquer coisa são, primeiro, trabalho árduo; segundo, perseverança; terceiro, senso comum. (Thomas Alva Edison)

RESUMO

A espectroscopia é uma técnica que utiliza os conceitos de física quântica como base, somada das tecnologias mais recentes. Ela potencializa tanto uma análise qualitativa fornecendo informações sobre a identidade das espécies atômicas ou moleculares quanto dos métodos quantitativos através de informações numéricas relativas a um ou mais de seus componentes. A espectroscopia Raman utiliza a técnica do espalhamento de modo a utilizar as características vibracionais dos compostos para identificar uma vasta quantidade de informações, fazer comparações e criar metodologias novas com rapidez e de forma não intrusiva. A espectroscopia por absorvância e transmitância utiliza o princípio de Beer-Lambert como base, e é uma técnica muito conhecida e utilizada para identificação de espécies orgânicas, inorgânicas e biológicas. Este trabalho tem por finalidade a análise da degradação de óleos automotivos por meio das técnicas de espectroscopia mencionadas, visando a preservação do equipamento ou máquina e a redução de custos e paradas do mesmo. Para tal foram coletadas amostras em oficinas especializadas com alto rigor de qualidade na região da baixada santista, feito validação das amostras e levado até a faculdade Cité Anhembi Morumbi em São José dos Campos para coleta dos dados Raman e até a faculdade Santa Cecília em Santos para coleta dos dados de Absorvância e Transmitância. Os dados dos óleos novos e degradados foram preparados e através da técnica de PCA foram analisados. Foi observado uma correlação entre a quilometragem rodada e os óleos degradados de forma a estimar uma possível troca de óleo com base na absorvância, transmitância e quilometragem rodada após a troca do óleo.

Palavras chave: Óleo automotivo degradado. Espectroscopia Raman. Espectroscopia UV-Vis. Espectrofotometria. PCA.

ABSTRACT

A spectroscopy is a technique that uses the concepts of quantum physics as a base, coupled with the latest technologies. It potentiates both a qualitative analysis of information about an identity of atomic or molecular species and quantitative methods through information in the various communities related to one or more of its components. Raman spectroscopy uses a scattering technique to use the vibrational characteristics of the media to identify a quantity of information, make comparisons, and create new methodologies quickly and non-intrusively. An absorption and transmission spectroscopy, used as the Beer-Lambert principle as the basis, is a well-known technique used to identify organic, inorganic and biological species. The aim of this work is to analyze the degradation of automotive oils by means of the mentioned spectroscopy techniques, aiming at a preservation of the equipment or machine and a reduction of costs and stops of the same. For the accomplishment of missions in specialized workshops with high quality rigor in the region of the Santos, validated samples and taken to a Cité Anhembi Morumbi faculty in São José dos Campos to collect Raman data and even a Santa Cecilia in Santos for Collection Of Absorbance and Transmittance data. The data of the new and degraded glasses were prepared and PCA technicians were analyzed. A correlation between a round mileage and degraded oils was observed in order to estimate the exchange of oils based on the absorption, transmission and mileage by an oil change.

Key words: Degraded automotive oil. Raman Spectroscopy. UV-Vis Spectroscopy. Spectrophotometry. PCA

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Relação de veículos por habitantes.	18
Figura 2 – Feridos graves em trânsito.	18
Figura 3 – Viscosidade por temperatura.	22
Figura 4 – Circuito de lubrificação do motor.	23
Figura 5 – Processo de Refino: produtos do petróleo.	24
Figura 6 – Processo produção de óleo (a) mineral; (b) sintético.	24
Figura 7 – Moléculas de óleo sintético, semissintético e mineral.	25
Figura 8 – Grupos básicos e os processos.	27
Figura 9- Refração da luz.	36
Figura 10 – Superposição: (a) defasagem de 20°; (b) defasagem de 200°.....	37
Figura 11 – Espectros eletromagnético e algumas relações.	38
Figura 12 – Propriedades da espectroscopia.	39
Figura 13 – Estiramento (a) simétrico (b) assimétrico.	39
Figura 14 – Deformação (a) tesoura (b) balanço (c) abano (d) torção.	39
Figura 15 – Níveis de energia e técnicas espectroscópicas.	41
Figura 16 – Componentes do espectrômetro Raman.	43
Figura 17 – Componentes do espectrofotômetro.	45
Figura 18 – Penetração do laser.	46
Figura 19 – Tubo coletor do óleo e etiqueta.	48
Figura 20 – Caixa de armazenamento de amostras (a) vista frontal; (b) detalhe amostras.	48
Figura 21 – Suporte para amostras (a) visão frontal; (b) visão lateral.	49
Figura 22 – Pipetas utilizadas (a)16/02/2017; (b)19/04/2017.	49
Figura 23 – (a) suporte de amostras; (b) estrutura de medição; (c) sonda Raman.	50
Figura 24 – Espectrômetro Raman.	50
Figura 25 – (a) dados dos óleos gerados; (b) plotagem de dados.	51
Figura 26 – Espectrofotômetro: (a) visão lateral; (b) visão frontal.	52
Figura 27 – (a) cubeta de vidro; (b) suporte da cubeta.	53
Figura 28 – (a) suporte para ponta descartável; (b) pipeta.	53
Figura 29 – (a) local de descarte dos resíduos; (b) hexano.	54
Figura 30 – Gráfico Raman óleos novos.	56

Figura 30A – Gráfico da proporção entre os óleos e o valor de pico.....	58
Figura 30B – Gráfico da proporção entre os óleos e o valor de pico.....	59
Figura 30C – Gráfico da razão entre os óleos e o valor de pico.....	60
Figura 30D – Gráfico da razão entre os óleos e o valor de pico.....	60
Figura 31 – Gráfico Raman óleos usados.	61
Figura 32 – Gráfico de absorbância dos óleos novos.	62
Figura 33 – Gráfico de absorbância de óleos usados.	63
Figura 34 – Gráfico de transmitância dos óleos novos.....	64
Figura 34A – Gráfico de variação de transmitância entre óleos novos.	65
Figura 35 – Gráfico de transmitância dos óleos usados.....	66
Figura 35A – Gráfico de variação da transmitância entre óleos usados.	66
Figura 36 – Correlação do espectro Raman do PC-1 com a km rodados.	68
Figura 37 – Correlação do espectro Raman do PC-2 com a km rodados.	69
Figura 38 – Gráfico de transmitância por km rodados em 830 nm.....	70
Figura 39 – Gráfico de transmitância por km rodados em 830 nm com 2 tendências.....	71
Figura 40 – Gráfico de absorbância por km rodado em 830 nm.	71
Figura 41 – Gráfico de absorbância por km rodados em 830 nm com 2 tendências.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Validação de dados para o $\lambda = 830$ nm.	55
Tabela 2 – Flutuações entre os valores de pico dos óleos novos.	58
Tabela 3 – Penetração do laser nas amostras em $\lambda = 830$ nm.	67
Tabela 4 – Relação km rodados absorbância, transmitância, PC-1 e PC-2.....	73
Tabela 5 – Relação km rodados absorbância, transmitância, PC-1 e PC-2.....	74

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Características dos óleos básicos.	25
Quadro 2 – Classificação de óleos básicos API / ATIEL.	28
Quadro 3 – Relação óleo básico e aditivos.	29
Quadro 4 – Descrição do problema, solução e composição.	29
Quadro 5 – Formulação baseada nos fluídos.....	31
Quadro 6 – Metais encontrados no óleo e possíveis áreas de falhas.	33
Quadro 7 – Propriedades e alguns métodos de análise.....	34
Quadro 8 – Detalhes do espalhamento Stokes, Rayleigh e Anti-Stokes.	42
Quadro 10 – Detalhe dos óleos coletados.	47
Quadro 11 – Dados do espectrômetro Raman.....	51
Quadro 12 – Dados do espectrofotômetro.	52
Quadro 13 – Relação dos picos Raman dos óleos lubrificantes novos.....	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS (alfabética)

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ACEA – *Association des Constructeurs Européens d'Automobiles*
- ANP – Agência Nacional do Petróleo
- API – *American Petroleum Institute*
- APROMAC – Associação de Proteção ao Meio Ambiente
- ATIEL – *Association Technique de L'Industrie Européenne des Lubrifiants*
- BEN – Balanço Energético Nacional
- CCD – *Charge Coupled Devices*, ou Dispositivos acoplados de carga
- CNP – Conselho Nacional do Petróleo
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
- DENATRAN – Departamento Nacional do Trânsito
- DPVAT - Seguro de Danos Pessoais Causados por Veículos Automotores de Vias Terrestres
- FIR – *Far InfraRed*
- HPA – Hidrocarbonetos Polinucleares Aromáticos
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
- IR – *InfraRed*, ou Infravermelho
- JASO – *Japan Automobile Standard Organization*
- LASER - *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*
- MIR – *Medium InfraRed*
- MME – Ministério de Minas e Energia
- NBR – Norma Brasileira
- NIR – *Near InfraRed*
- OIE – Oferta Interna Nacional
- OLUC – Óleo Lubrificante Usado, ou Contaminado
- PB – Filtro Passa Banda
- PCA – *Principal Component Analysis*, ou Análise de Componente Principal
- PMQL – Programa de Monitoramento de Qualidade dos Lubrificantes
- SAE – *Society of Automotive Engineers*
- SIMEPETRO – Sindicato Interestadual das Industrias Misturadoras de Produtos Derivados de Petróleo
- UV – Ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

°C – graus Celsius

A - Absorção

cm⁻¹ – centímetros recíprocos

cSt – viscosidade cinemática

cP – centipoise

μm - micrometro

nm – nanômetros

T – Transmitância

%T – porcentagem de transmitância

mg/l - miligrama por litro

mW – mili Watt

Hz – hertz

m/s⁻¹ – metros por segundo recíprocos

n_i – índice de refração

c – velocidade da luz

λ – comprimento de onda

ν̃ - número da onda

Φ – defasagem

h – constante de Plach

eV – eletroVolt

km – quilometro

t – tempo

m – momento dipolo

p – momento linear

SUMÁRIO

Capítulo 1	17
INTRODUÇÃO	17
1.1 Descrição	17
1.2 Justificativa da pesquisa	19
1.3 Objetivo	20
1.4 Resumo dos capítulos	21
Capítulo 2.....	22
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA - ÓLEO	22
2.1 Classificação SAE e API (viscosidade e desempenho).....	22
2.2 Motor.....	23
2.3 Óleo básico.....	23
2.4 Classificação de óleos básicos	25
2.5 Aditivos.....	29
2.6 Óleo lubrificante acabado	31
2.7 Óleo lubrificante usado ou contaminado (OLUC)	32
2.8 Conceitos básicos de análise de óleos usados.....	34
2.9 Métodos usuais de análise de óleos lubrificantes.....	35
Capítulo 3.....	36
MÉTODOS ÓPTICOS DE MEDIDA NÃO INVASIVOS	36
3.2 Estados de energia	37
3.3 Processo de relaxação	38
3.4 Modos vibracionais.....	38
3.5 Espectroscopia	40
3.6 Propriedades espectroscópicas	40
3.7 Espectroscopia Raman	41
3.7.1 Componentes do espectrômetro Raman	43
3.7.2 Aplicações do Raman.....	43
3.8 Espectroscopia UV-Vis (absorbância e transmitância)	44
3.9 Análise de Componente Principal (PCA).....	46
Capítulo 4.....	47
MATERIAL E MÉTODOS	47
4.1 Amostras.....	47

4.2 Coleta das amostras	48
4.3 Dados do espectrômetro Raman	49
4.4 Dados do Espectrômetro por absorvância e transmitância.....	52
Capítulo 5.....	56
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
5.1 Espectro Raman das amostras.....	56
5.2 Espectro de absorvância e transmitância	62
5.3 Correlação das amostras	68
Capítulo 6.....	76
CONCLUSÃO.....	76
6.1 Trabalhos futuros.....	77
REFERÊNCIAS.....	78

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1 Descrição

Dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - (IBGE, 2017) demonstram que a população do Brasil em 2016 era de 206.081.432 habitantes e de acordo com o Departamento Nacional de Trânsito - (DENATRAN, 2016), o Brasil possuía 442 veículos para cada mil habitantes, sendo cerca de 248 automóveis, 101 motos e 91 tipos diversos para cada mil habitantes. Em média um tipo de veículo para cada 2,26 habitantes.

Segundo o Balanço Energético Nacional - (BEN, 2016) do Ministério de Minas e Energia - (MME, 2016) nos últimos 10 anos houve um aumento de 171% do consumo de gasolina, 292% de etanol hidratado e de 152% de óleo lubrificante para manter o desempenho dos motores.

Quando se refere a Oferta Interna de Energia - OIE, as fontes de energia são definidas como renováveis (41,2%) e não renováveis (58,8%), sendo o etanol fonte renovável e a gasolina e o óleo lubrificante, fontes não renováveis.

Admitindo como referência os dados do DENATRAN, a projeção do IBGE e a taxa de crescimento dos últimos 10 anos, é possível fazer uma projeção que em 2026 o Brasil possuirá cerca de 855 veículos para cada mil habitantes, em 2036 possuirá 1703 veículos para cada mil habitantes e em 2046 possuirá 3492 veículos para cada mil habitantes, ou seja, em 2026 já terá em média um tipo de veículo para cada 1,53 habitantes, conforme figura 1.

Com o crescente aumento da fabricação de veículos e facilidades de aquisição de veículos novos e usados, é necessário cada vez mais utilizar o conhecimento científico e os avanços tecnológicos como ferramentas para cuidar dos veículos de forma a mantê-los em condições adequadas para a segurança dos motoristas, passageiros, pedestres, animais e a própria natureza.

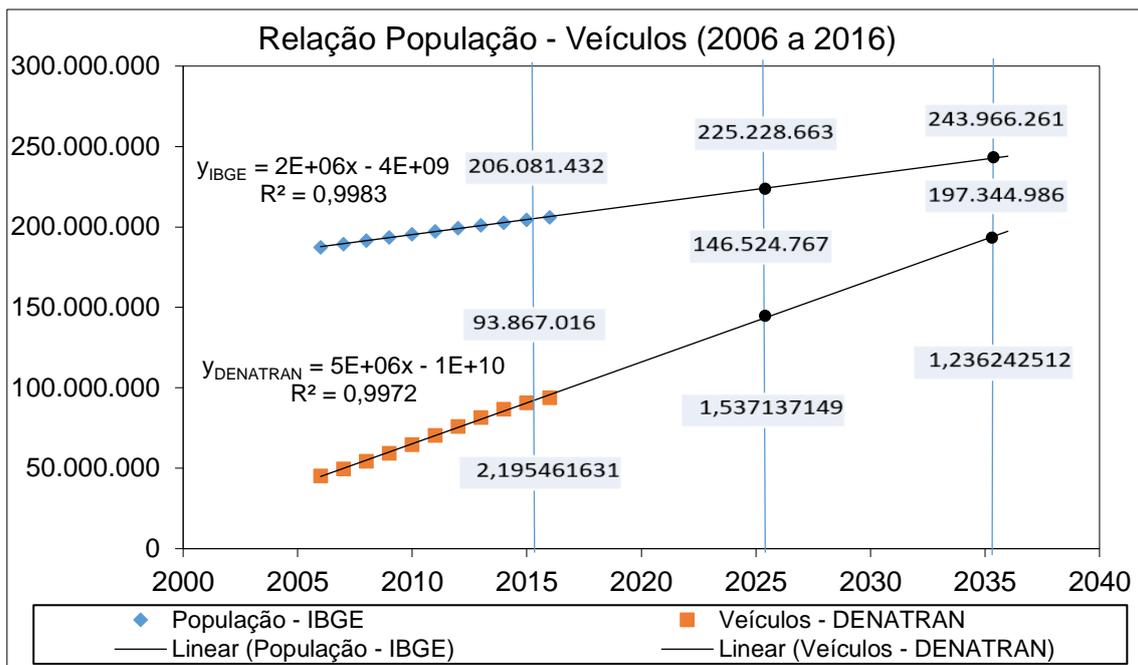


Figura 1 – Relação de veículos por habitantes.

Em paralelo a este crescimento há outro cenário estatístico, onde de acordo com dados do (DATASUS, 2016) e do (DPVAT, 2017) em 2016 houveram 208.890 internações por acidente e 346.060 processos aceitos por invalidez devido acidente de trânsito. Utilizando regressão linear com dados de 2006 a 2016 e projetando para 20 anos, em 2026 esses dados seriam 352.270 e 1.152.098 e em 2036 seriam 476.220 e 1.719.828, respectivamente, conforme figura 2.

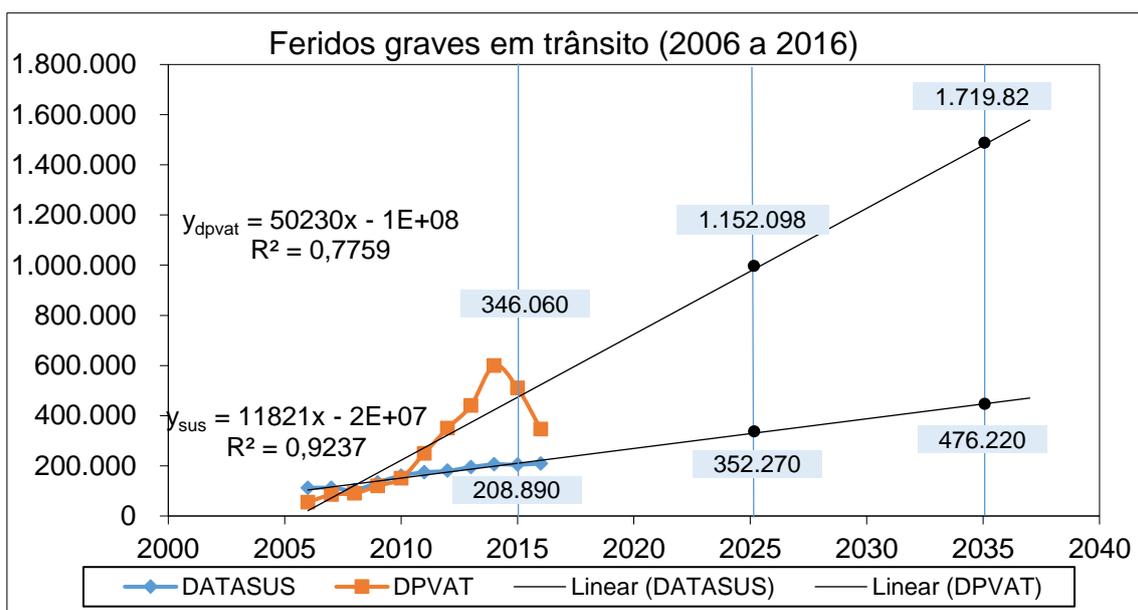


Figura 2 – Feridos graves em trânsito.

De acordo com (BRANDÃO, 2007) existem quatro grupos básicos que contribuem para os acidentes: a via, o veículo, o ser humano e o ambiente.

Tendo o veículo um quarto dessa responsabilidade, devido as condições de manutenção, conservação, desempenho do veículo e equipamentos que o integram, entre eles o uso correto e a devida troca do óleo lubrificante.

De forma geral o veículo é composto de pneus, freios, suspensão, carroceria, monobloco, sistema elétrico, motor e sistema de arrefecimento. Uma das partes mais importantes de um veículo é o seu motor, e segundo Teixeira(2013) a evolução tecnológica dos equipamentos, a exemplo dos motores para atender as novas exigências ambientais, bem como o aumento do uso de biocombustíveis, fazem com que os óleos lubrificantes sejam cada vez mais exigidos, ou seja, para que o motor mantenha-se em perfeitas condições e em sua melhor performance é necessário adquirir óleo lubrificante automotivo em condições ótimas e acompanhar sua deterioração de forma a sempre ter um óleo lubrificante eficiente.

Segundo o Programa de Monitoramento de Qualidade dos Lubrificantes - (PMQL, 2016) a condição ótima é assegurada quando há o registro e o cumprimento das especificações técnicas que foram registradas na Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP pela empresa fornecedora durante a produção e comercialização do óleo lubrificante automotivo, seja quanto a rotulagem ou qualidade, como viscosidade cinemática a 100°C, quantidade de aditivos e armazenamento.

Quanto a deterioração ou degradação do óleo lubrificante existe uma recomendação de troca por tempo ou quilometragem de acordo com sua viscosidade (classificação SAE) e também por uso severo ou não severo de acordo com seu desempenho (classificação API), ambas baseadas em testes em ambiente controlado, laboratórios, estudos e estatísticas.

1.2 Justificativa da pesquisa

A atual referência válida para a deterioração de óleos lubrificantes automotivos são a recomendação do fabricante dos veículos e a análise de laboratório.

A recomendação do fabricante se baseia em testes controlados de modo a criar padrões que reflitam como os componentes internos do motor devem estar dentro dos vários modelos e nas mais variadas situações.

Quanto a análise de laboratório é verificada se a quantidade de elementos está dentro ou fora do padrão da legislação, e é muito utilizado em análise de equipamentos industriais que possuam programas de manutenção preditiva, porém não são normalmente utilizados em análises de óleos lubrificantes automotivos.

As práticas mais comuns são a observação da viscosidade efetuada entre os dedos ou a cor do óleo observados por um frentista, usuário ou mecânico que não são parâmetros científicos para constatação da condição do óleo ou a necessidade de sua troca.

Com base nestas informações ou na informação padronizada pelo fabricante fica de certa forma arbitrária a troca, podendo ser efetuada no tempo ou fora do tempo sem ter uma margem científica que constate quantitativamente, salvo uma análise em laboratório, que poderia ficar inviável devido ao tempo, ao valor e a grande quantidade de veículos existentes.

Desta forma faltam dados e parâmetros científicos para constatação quanto a exatidão do tempo de degradação ou deterioração do óleo lubrificante automotivo para cada caso particular e condições que o veículo esteja exposto.

Percebe-se que a deterioração do óleo lubrificante automotivo sem um acompanhamento pode afetar diretamente ou indiretamente o rendimento, a eficiência, a potência, o desgaste prematuro das peças do motor, as vedações, causar danos simples ou complexos ao motor, superaquecê-lo, afetar a segurança dentro e fora do veículo, causar prejuízos econômicos, financeiros, pessoais, acidentes, poluição, contaminação e multas.

1.3 Objetivo

O questionamento científico para este trabalho é “Existiria alguma maneira mais confiável e prática de avaliar a deterioração do óleo lubrificante automotivo podendo tal procedimento ser feito a qualquer momento? ”.

Com este questionamento o foco é analisar a degradação de óleos lubrificantes automotivos por meio de técnicas de espectroscopia.

E com este foco o objetivo do trabalho é efetuar estudos e análises de diferentes óleos lubrificantes automotivos por meio de técnicas de espectroscopia Raman, espectrofotometria por absorvância e transmitância e processamento de dados multidimensional, PCA, tanto dos óleos novos quanto dos óleos usados de modo a verificar se existe alguma relação ou correlação destes óleos com a quilometragem rodada e como poderia ser realizada esta análise.

1.4 Resumo dos capítulos

No capítulo 2 é descrito a fundamentação teórica do óleo lubrificante desde sua origem base, descrevendo os tipos de óleo e aditivos que o compõe até o final do ciclo de uso, quando o mesmo se encontra degradado, onde é relacionado elementos que podem fazer parte de sua composição e alguns danos que podem ser causados pela demora na troca.

No capítulo 3 é descrito a fundamentação teórica dos métodos óticos de análise não invasivos, espectroscopia Raman, espectroscopia de absorvância e transmitância e técnica de análise de componente principal (PCA).

No capítulo 4 é descrito tanto sobre a coleta quanto dados das amostras coletadas, dados do espectrômetro Raman e do espectrômetro de absorvância e transmitância, calibração, ambiente e condições para medições.

No capítulo 5 é apresentado os dados gerados pela medição no espectrômetro Raman e pelo espectrômetro de absorvância e transmitância, plotado gráficos, feito análise e correlações dos dados através da preparação dos dados com aplicação das técnicas de retirada da fluorescência no Raman, filtro norma 1, retirado raios cósmicos, média dos dados em triplicata e processamento dos dados por regressão linear e análise de componente principal.

No capítulo 6 é apresentado a conclusão da análise das informações processadas e feito sugestões de trabalhos futuros.

Capítulo 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA - ÓLEO

2.1 Classificação SAE e API (viscosidade e desempenho)

As características ou propriedades do óleo lubrificante que costumam se destacar são a viscosidade (resistência ao escoamento), o índice de viscosidade (relação da viscosidade e temperatura) e a densidade (massa de um determinado volume de óleo a uma dada temperatura), que são parâmetros padronizados pela SAE (*Society of Automotive Engineers*) e pela API (*American Petroleum Institute*).

O SAE classifica os óleos lubrificantes pela sua viscosidade que podem ser mono ou multi viscosos.

A figura 3 ilustra esse sistema que é dividido em três categorias, sendo elas óleos de inverno ou mínima temperatura admissível que podem variar de 0 a -25°C acompanhados da letra W (*winter*, inverno em inglês), óleos de verão ou máxima temperatura admissível que variam de 20 a 60°C, e óleos multiviscosos que são a junção dos dois óleos monoviscosos anteriores.

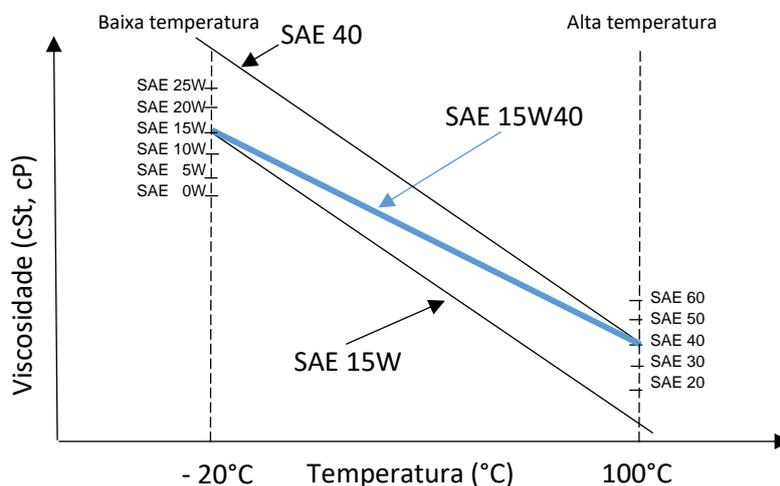


Figura 3 – Viscosidade por temperatura.

O API classifica a aplicação e o desempenho, sendo que na aplicação é utilizado a letra C para motores diesel ou S para motores de ciclo Otto (gasolina, álcool e GNV), e no desempenho é usado uma letra do alfabeto para designar o nível de modernidade em ordem crescente.

De acordo com (API, 2017) os válidos em 2017 são:

- a) Diesel: CH-4; CI-4; CJ-4; CK-4.
- b) Gasolina: SL; SM; SN.

2.2 Motor

De acordo com dicionário (MICHAELIS, 2017) o motor é uma máquina que converte várias formas de energia em energia mecânica, e é composto de ligas de metais diversos, tendo partes fixas e aproximadamente 200 partes móveis.

A figura 4 ilustra o circuito de lubrificação do motor, desde seu reservatório na parte inferior chamada Carter passando pela bomba de sucção, filtro de óleo e as ramificações até seu retorno ao Carter e reinício do ciclo.

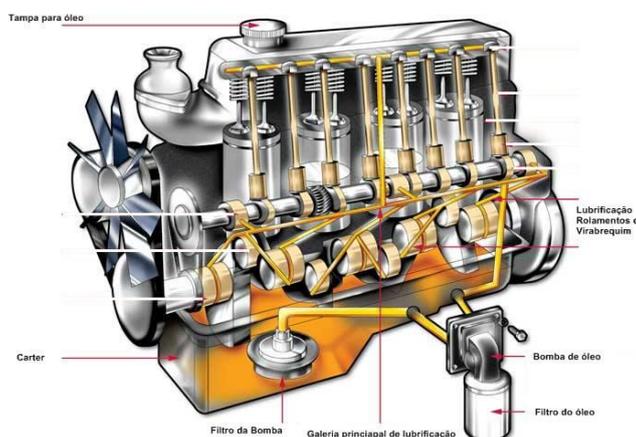


Figura 4 – Circuito de lubrificação do motor.

Fonte: Contesini (2015)

O interior de um motor é um ambiente fechado e hostil, e ao ser acionado as partes móveis se movem em altas velocidades de rotação promovendo contato direto entre as partes fixas e móveis gerando atrito, desgaste, calor, alta pressão e resíduos de produtos gerados da combustão que tendem a aumentar a degradação do óleo diminuindo sua eficiência, o qual pode se comportar de forma diferente dependendo de seu óleo básico.

2.3 Óleo básico

O óleo básico é derivado do petróleo e compõe cerca de 80% a 90% do óleo comercializado (CAINES, *et al.*, 2004).

O tratamento para chegar no óleo básico inicia-se na extração do petróleo, passa por um processamento primário, separação bifásica ou trifásica, dessalgação, pré-aquecimento e refino, onde o petróleo é separado em diversas frações ou partes, entre elas o óleo lubrificante que possui cerca de 26 a 38 carbonos e é conhecido como óleo básico mineral, conforme figura 5.

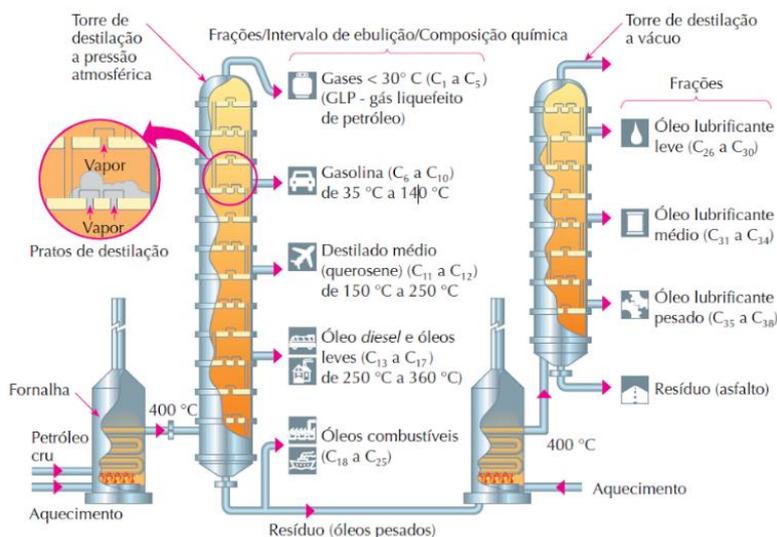


Figura 5 – Processo de Refino: produtos do petróleo.

Fonte: Coelho (2012)

Após sair da torre o óleo passa por um processo que é responsável pela remoção de algumas impurezas, tais como fósforo, enxofre e metais, gerando o óleo básico mineral refinado, conforme figura 6a.

Segundo a (ANP, 2015) existem outros dois tipos de óleos básicos que são produzidos por substâncias sintéticas geradas por reações químicas em laboratório ou em processos industrializados, chamados de óleos básicos sintéticos (figura 6b) ou óleos compostos de misturas de óleo sintético e mineral refinado, chamados de óleos básicos semissintéticos.

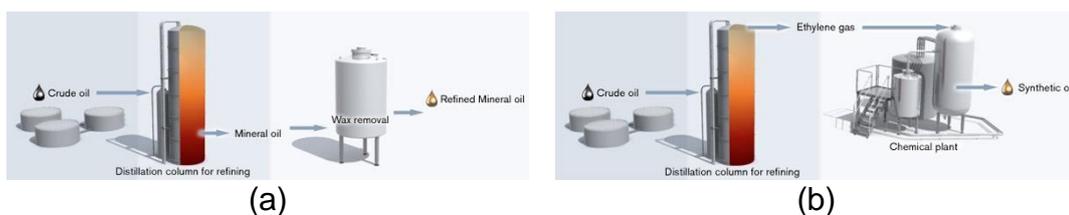


Figura 6 – Processo produção de óleo (a) mineral; (b) sintético.

Fonte: Totachi (2017)

Na figura 7 é possível observar a diferença molecular entre os tipos de óleo sintético, semissintético e mineral.

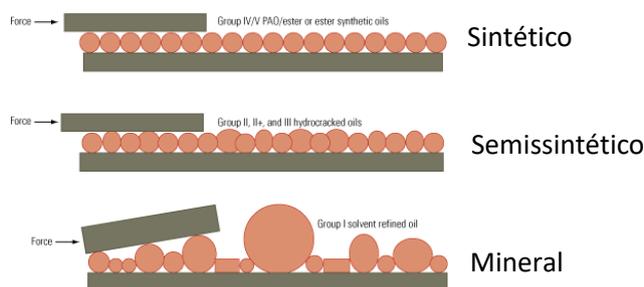


Figura 7 – Moléculas de óleo sintético, semissintético e mineral.

Fonte: Niu (2007)

As moléculas do óleo sintético são mais uniformes, tem melhores propriedades e suportam maiores variações de temperatura, enquanto o óleo semissintético é projetado para ter alguns dos benefícios dos óleos sintéticos sem o custo.

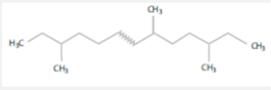
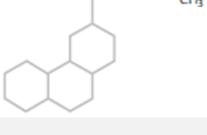
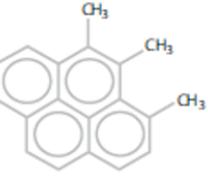
Os óleos minerais possuem moléculas não homogêneas compostas de elementos característicos do local onde foi extraído o petróleo, possuindo muitas limitações, porém com o preço mais acessível.

2.4 Classificação de óleos básicos

Quanto a natureza química, ou arranjo molecular dos hidrocarbonetos, os óleos básicos lubrificantes podem ser classificados nas séries parafínicas, naftênicas, e aromáticas (SIMEPETRO, 2011), conforme quadro 1.

Quadro 1 – Características dos óleos básicos.

	Parafínicas	Naftênicas	Aromáticas
Lubrificantes	Ótimo	Médio	Ruim
Densidade	Baixa	Média	Alta
Índice de viscosidade	Excelente	Ruim à bom	Ruim
Volatilidade	Baixa	Média	Alta
Fluidez à baixa temperatura ^a	Baixa	Boa	Boa
Fluidez à baixa temperatura ^b	Excelente	Boa	Boa
Ponto de fluidez	Baixo	Bom	Excelente
Relação viscosidade-pressão	Baixo	Boa	Excelente
Resistência a Oxidação / estabilidade térmica	Excelente	Ruim a boa	Ruim

	Parafínicas	Naftênicas	Aromáticas
Solvência para aditivos	Baixa	Boa	Excelente
Toxicidade	Nenhuma	Baixa	Alta
Biodegradação	Alta	Média	Baixa
Fórmula Geral	C_nH_{2n+2}	C_nH_{2n}	C_nH_{2n-6}
Ligação			
	Cadeia linear saturada	Cadeia cíclica saturada	Cadeia cíclica insaturada

^a Sem rebaixador do ponto de fluidez.

^b Com rebaixador do ponto de fluidez

Fonte: Adaptado Pereira (2015), Da Costa Maia (2009) e Lubnet (2008)

Segundo a Petrobras (2017), o óleo básico parafínico tem maior utilização em equipamentos com alta ou grande variação de temperatura como óleos lubrificantes automotivos, e os óleos básicos naftênicos tem maior utilização quando usados em equipamentos com baixa ou pouca variação de temperatura.

Quanto ao óleo aromático devido aos baixos índices de viscosidade e resistência à oxidação ele é mais utilizado como extensor nas indústrias de pneus e borrachas sintéticas não sendo próprio para lubrificantes (PETROBRAS, 2017).

A união colaborativa da API e da ATIEL (*Association Technique de L'Industrie Européenne des Lubrifiants*) criou uma padronização mundial de óleos básicos usados pelas refinarias do mundo todo, classificando o óleo quanto ao índice de viscosidade (IV), teor de saturados e teor de enxofre, sendo a qualidade do produto proporcional ao índice de viscosidade, que é a propriedade que mede a variação de viscosidade de um óleo de acordo com a variação da temperatura (ZAMBONI, 2008).

Para se obter o IV aplica-se norma ABNT NBR 14358:2005 baseada no método ASTM 2270 nas temperaturas de 40°C e 100°C.

Segundo estes critérios foram criados cinco grupos (DOU, 2017), e um sexto grupo poderia ser acrescentado para um tipo particular de oligômero de olefina da Europa, de forma a simplificar sua regulamentação (ZAMBONI, 2008).

Desde o dia trinta e um de dezembro de 2016 a (ANP, 2017) elevou tanto o nível de desempenho mínimo dos lubrificantes automotivos comercializados no Brasil quanto dos óleos lubrificantes produzidos e importados. Ambos deverão atender aos padrões estabelecidos pelas diversas entidades internacionais como SAE, API, ACEA (*Association des Constructeurs Européens d'Automobiles*), JASO (*Japan Automobile Standard Organization*), entre outras.

A figura 8 demonstra os processos e produtos dos grupos segundo a classificação de óleos básicos.

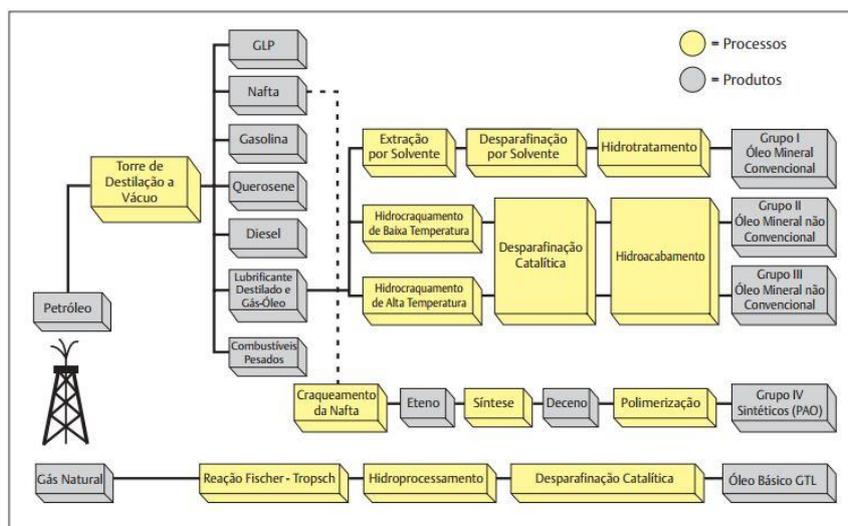


Figura 8 – Grupos básicos e os processos.

Fonte: Texaco (2005)

O quadro 2 demonstra estes seis grupos e algumas de suas características.

Apesar das muitas propriedades descritas nos quadros 1 e 2, somente o óleo básico não pode entregar a lubrificação que os motores modernos construídos com tolerâncias extremas precisam (TOTACHI, 2017), sendo preciso adicionar componentes químicos, também chamados de aditivos, de forma a compensar as diversas condições impostas pelos motores.

Quadro 2 – Classificação de óleos básicos API / ATIEL.

Q U A L I D A D E	Grupo	Processo	Enxofre (% peso)	Saturados (% volume)	Índice de viscosidade	Tipo de óleo	Características	Observações
	I	Rota solvente	> 0,03	< 90	$80 \leq IV < 120$	Mineral convencional	Óleos básicos, mistura não uniforme, menor refinamento	O Brasil e outros países produzem este tipo de óleo básico
	II	Hidrorefino	$\leq 0,03$	≥ 90	$80 \leq IV < 120$	Mineral não convencional	Boa volatilidade, resistência a oxidação e ponto de fulgor, desempenho regular quanto a fluidez e baixa temperatura	Produzidos principalmente na América do Norte e Ásia. No Brasil são produzidos pelo grupo Lwart
	III	Hidroprocessamento e refino	$\leq 0,03$	≥ 90	$IV \geq 120$	Sintéticos e semissintéticos	Ótimo desempenho como conformidade molecular e estabilidade.	Produzidos principalmente na Europa e Ásia.
	IV	Reações químicas (síntese)	Todos poli-alfa-olefinas (PAOS), inclusive as poli-interna-alfa-olefinas			Sintético	Formação química estável e cadeias moleculares uniformes	Produzidos principalmente na Venezuela e no Mar do Norte
	V	Éster e outros sintéticos	Todos os que não estão no grupo I a IV, (naftênicos – $10 > Kuop < 12,5$ e sintéticos não PAOS)			Básicos naftênicos, Éster e outros sintéticos	Usados para desenvolvimento de aditivos e em processos petroquímicos	Produzidos principalmente na Venezuela e no Mar do Norte
	VI	I+ II+ III+	Poli-interna-olefinas (PIOs)		$100 \leq IV < 105$ $110 \leq IV < 120$ $IV \geq 140$	GTL (Gas To Liquid)	Criado para simplificar os processos de aprovação de um tipo particular de oligômero de olefina da Europa	Europa

Fonte: Adaptado de DOU (2017), Wiley (2014), Lwart (2013), Zamboni (2008), Texaco (2005)

2.5 Aditivos

Os aditivos são compostos químicos usados como soluções para problemas que ocorriam nos óleos lubrificantes devido as diversas circunstâncias, condições e formas ao qual era exposto, correspondendo de 10% até 20% do produto acabado, de forma a reforçar ou fornecer outras propriedades conforme quadro 3.

Quadro 3 – Relação óleo básico e aditivos.

Propriedades dos óleos básicos sem aditivos	Transferência de calor
	Relação pressão e viscosidade
	Efeitos da temperatura
Propriedades dos óleos básicos reforçadas com aditivos	Propriedades a baixa temperatura
	Estabilidade de envelhecimento
	Relações viscosidade e temperatura
	Proteção a corrosão
Propriedades dos óleos básicos fornecidas com aditivos	Detergência
	Dispersão
	Pressão extrema
	Inibição de espumas

Fonte: Menezes (2013)

Os tipos mais comuns de aditivos misturados aos óleos lubrificantes básicos são: antioxidantes compostos de ditiofosfatos, fenóis e aminas; detergentes ou dispersantes compostos de sulfonatos, fosfonatos e fenolatos; anticorrosivos compostos de ditiofosfatos de zinco e bário, sulfonatos; antiespumantes compostos de siliconas e polímeros sintéticos; rebaixadores de ponto de fluidez e melhoradores de índice de viscosidade (MENEZES, *et al.*, 2013).

O quadro 4 apresenta o nome de alguns aditivos que foram elaborados ou desenvolvidos, uma descrição do problema base, a solução encontrada e as substâncias contidas no aditivo.

Quadro 4 – Descrição do problema, solução e composição.

Aditivo	Problema	Solução	Composição
Espessante ou ajustadores de viscosidade	A alta temperatura, a carga, a velocidade nos motores com e sem cambio acoplado alteravam a viscosidade e o óleo ficava muito fino perdendo a capacidade de lubrificar	Adicionar moléculas complexas ao óleo que na presença de calor irão se expandir dificultando o escoamento e ajustando a viscosidade	Copolímero de olefina, polisobutileno, poliácridatos, polimetacrilatos

Rebaixadores de ponto de fluidez	A baixa temperatura e o óleo com o veículo desligado o deixam demasiado espesso, evitando a passagem de gases, não permitindo o deslizamento das peças móveis e tornando a partida difícil exigindo maior esforço da bomba de sucção	Adicionar compostos químicos que diminuem a temperatura de congelamento do óleo causado pela cristalização das parafinas presentes nos mesmos. Pela formação de uma película protetora na superfície dos cristais da parafina, eles alteram o tamanho do cristal inibindo o crescimento lateral e mantendo o óleo no estado líquido	Poliacrilatos, polimetacrilatos
Antidesgastante	As partes móveis não são totalmente lisas e em certos pontos de irregularidade acabam se atritando com a superfície contrária mesmo com o óleo	Adicionar composto de moléculas que se aglutinam quimicamente ao metal sobre intenso atrito ao calor, formando uma camada protetora e permitindo que as superfícies deslizem umas sobre as outras sem danos	Dialquilditiofosfato de Zinco de coloração amarelo claro com 15,0 % de enxofre, 6,5 % de fósforo e 7,0 % de zinco, tricrsil, compostos clorados e sulfurados
Antiespumante	Formação de espumas devido a constante mistura de ar e óleo diminuindo o rendimento	Adicionar composto que tem a função de agrupar as pequenas bolhas de ar, existentes no seio do óleo, formando bolhas maiores, que conseguem subir à superfície, onde se desfazem	Siliconas e polímeros sintéticos, Silício em 10ppm
Antioxidante	O próprio oxigênio injetado no óleo em altas temperaturas oxidam e promovem o engrossamento do óleo, nessa condição o carbono pode se acumular nas válvulas e nas coroas dos pistões, podendo levar a pré-ignição ou detonação	Adicionar composto químico que torna as moléculas de oxigênio inativas	Ditiofosfatos, fenóis e aminas, fenóis bloqueados, aminas aromáticas
Detergente	Em temperaturas e pressões altas em volta da saia do pistão é produzido um verniz, que são depósitos viscosos da queima parcial de combustível e óleo, e podem levar os anéis a colarem ocasionando o desgaste do pistão e a perda de força	Adicionar composto químico que cria uma superfície em volta do metal que evita que depósitos viscosos se acumulem a ela, mantendo o metal limpo	Sulfonato metálico alcalino, Sódio, magnésio, cálcio e bário. Succinimidas.
Dispersante	A queima do combustível é parcial e isso não é bom para os motores principalmente nos motores a diesel, pois sobre alta compressão os gases, o combustível parcialmente queimado e partículas de carbono são soprados através dos anéis dos pistões para dentro do óleo, as partículas de carbono são pequenas demais para causar mal e seriam necessários 3 milhões delas para cobrir a cabeça de um alfinete, porém nas partes	Adicionar composto químico que cria uma película de substância química insolúvel em volta de cada partícula mantendo-as separadas e pequenas o bastante para passar através do filtro de óleo e as peças em operação	Fosfonatos, fenolatos, poliamidas e sulfonatos de metal

	mais frias do motor elas tendem a se juntar a água, resinas, alcatrões e ácidos e consolidam-se como uma borra, obstruindo as passagens de óleo e entupindo os filtros		
Anticorrosivo	Quando o equipamento é desligado o óleo desce para o cárter e as peças esfriam criando gotículas de água, que estimulam a ferrugem, e podem se combinar ao enxofre e com outros compostos de hidrogênio podendo produzir ácidos altamente corrosivos no óleo, mesmo o óleo básico tendo alcalinidade ele neutraliza somente alguns ácidos	Adicionar composto químicos que cobrem as superfícies de metal com uma camada impermeável, proporcionando uma barreira entre a superfície metálica e os agentes corrosivos ou ainda neutralizando ácidos através da formação de filmes protetores	Ditiofosfatos de zinco e bário, sulfonatos, Zinco, polímeros sintéticos, ésteres ou ácidos orgânicos,

Fonte: Adaptado de Menezes (2013), Totten (2003),

2.6 Óleo lubrificante acabado

Cunha (2010) diz que qualquer substância interposta que reduz a fricção e desgaste é um lubrificante, e no caso do óleo lubrificante acabado ele é composto pela junção de um tipo básico de óleo lubrificante somado de aditivos conforme formulação básica no quadro 5.

Quadro 5 – Formulação baseada nos fluídos.

	Tipo de fluído	Composição básica
Fluidos a base de óleo	Óleos diretos ou limpos	Óleo mineral (60%), usualmente mistura de solvente refinado ISO 10, 15, 22, 32, 46, 68; agente de lubricidade (15,3%) – gorduras naturais, ésteres sintéticos; aditivos EP (20%), parafinas cloradas, sulfonatos superestimados, fósforo, enxofre, gorduras sulfurizadas e olefinas sulfurizadas; inibidores de corrosão (4,7%).
	Óleo solúvel ou de emulsão	Óleo mineral a 40°C com viscosidade de 15-20 csT (53,9%); inibidores de corrosão/emulsificadores (30,3%) – aniônico – sulfonatos, sais alcalinos – Anfotóicos – sabão de aminoácidos – Etoxilatos, Álcoois, aminas; outros aditivos (10,3%) – antiespumantes, bactericidas / fungicidas, agentes de pressão extrema; água (5,5%). Este pacote de aditivos é diluído com água na razão de 1:10 a 1:50 para produção do óleo acabado com aparência opaca.
Fluidos químicos	Fluído semissintético ou semi-químicos	Óleo mineral (14,7%); inibidores de corrosão/emulsificadores (50%) – sulfonatos iônicos, Sabões de alcanolamina, Amidas de boro, Etoxilatos não iônicos, Álcoois, aminas; outros aditivos (10,3%) - antiespumantes, Agente de oleosidade, agente de pressão extrema; água (25%). Este

		pacote de aditivos é diluído com água na razão de 1:20 a 1:60 para produção do óleo acabado com aparência clara.
	Fluído sintético dividido em soluções verdadeiras e superficiais ativos	Anticorrosivo (39,7%) – Alcalomina, sabão solúvel em água, sabão de boro/sais, ácidos graxos/ésteres; agentes lubrificantes (7,2%) - Poliglicoles e ésteres; outros aditivos (3,1%) – bactericidas/fungicidas, antiespumantes, agentes de pressão extrema; água (50%). Este pacote de aditivos é diluído com água na razão de 1:10 a 1:100 para produção do óleo acabado com aparência completamente clara.

Fonte: Adaptado de Totten (2003)

A melhor qualidade está no alcance de um delicado equilíbrio entre os componentes, de modo que cada um possa fornecer a sua melhor contribuição sem interferir no desempenho de qualquer um dos outros e dessa forma manter-se funcional desde uma troca de óleo até a próxima.

2.7 Óleo lubrificante usado ou contaminado (OLUC)

Nenhum óleo dura para sempre, o óleo lubrificante automotivo possui um ciclo de vida, que segundo (CANCHUMANI, 2013) é composto de extração de materiais, pré-fabricação, fabricação do produto, distribuição, utilização, reuso e fim de vida.

De acordo com as resoluções 17, 18, 19 e 20 de 2009 da ANP (MME, 2016) óleo lubrificante usado ou contaminado – OLUC, é o óleo lubrificante que devido ao seu uso normal ou por motivo de contaminação tenha se tornado inadequado à sua finalidade original.

A Resolução nº 362/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente - (CONAMA, 2005) considera que o uso prolongado de um óleo lubrificante acabado resulta na sua deterioração parcial, e Lopes (2007) complementa dizendo que a exposição térmica dos óleos leva à sua oxidação e que as partículas metálicas do motor adicionadas ao óleo catalisam o processo de degradação aumentando a densidade e a viscosidade do óleo.

A degradação do OLUC altera a composição do óleo lubrificante, diminuindo sua eficiência, acrescentando componentes que não faziam parte de sua fórmula original ou aumentando a quantidade de compostos, como metais, que existiam em quantidades controladas, de forma a ultrapassar os limites de tolerância e causar mal à saúde do ser humano ou ao meio ambiente. Por isso a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) no documento NBR-10004/2004 o identifica com o código F130 e o classifica como um resíduo perigoso.

Existem diversos elementos e contaminantes que podem compor o OLUC, o (CONAMA, 2005) e a Associação de Proteção ao Meio Ambiente de Cianorte – (APROMAC, 2011), identificam entre os compostos do OLUC moléculas do óleo básico inalteradas, moléculas do óleo básico degradadas devido a presença do oxigênio como ácidos orgânicos e cetonas, a presença de compostos aromáticos também conhecidos como Hidrocarbonetos Polinucleares Aromáticos - HPAs, moléculas de aditivos degradados, novos compostos como dioxinas, ácidos orgânicos, cetonas, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, resinas e lascas.

A (ABNT, 2004) identifica também metais pesados como o cádmio, níquel, chumbo, mercúrio, cromo, cobre, ferro, níquel, arsênio, bário, magnésio; considerados potencialmente carcinogênicos. Segundo (CERQUEIRA, 2004) parte desses metais são derivados do desgaste dos motores lubrificados, má combustão, poeira, solventes ascaréis (bifenis policlorados) e também contaminação por combustível.

A presença de metais encontrados no óleo lubrificante automotivo pode indicar áreas de possíveis falhas no motor de acordo com o quadro 6.

Quadro 6 – Metais encontrados no óleo e possíveis áreas de falhas.

Elementos	Indicação por desgaste
Ag	Peças que prendem o pistão a biela
Al	Pistões, rolamentos, bombas, rotores, tuchos de bombas.
B, Na	Furos no sistema de resfriamento
Fe	Desgaste do bloco do motor, Cilindros, engrenagens, anéis, eixo de comando de válvulas, virabrequim, rolamentos, bomba de óleo, compressor de ar, impurezas, corrosão, bomba de óleo.
Cr	Anéis gastos, selos, rolamentos, cubos de freio, cilindros e partes de sistemas hidráulicos.
Cu	Guia de válvulas, anéis de pistão, rolamentos, haste de conexão, camisas de cilindro, Buchas, rolamentos, discos de transmissão, Arruelas de encosto, mancais, Tubos de núcleo de refrigerantes
Si	Contaminação pelo ar
Ni	Rolamento e válvulas
Sn, Pb, W, Cd	Rolamentos
Sb	Virabrequins
Zn	Peças galvanizadas

Fonte: Adaptado de Totten (2003), Alves (2016) e Zmozinski (2010)

O (CNP, 1981) separa os contaminantes em quatro grupos: a água; os produtos voláteis (combustíveis líquidos); os compostos solúveis em óleo (geralmente produtos

de combustão de hidrocarbonetos instáveis); e os compostos insolúveis em óleo (fuligem, poeira, partículas metálicas e aditivos degradados).

A fuligem é correlacionada ao nível de dispersante, ou seja, um alto teor de fuligem é relacionado com um baixo teor de dispersante (TORBACKE, et al., 2014), que podem ocasionar entupimentos dos filtros, aumento da viscosidade, e é um indicador de má combustão e troca de óleo muito demorada (ROBINSON, 2000).

2.8 Conceitos básicos de análise de óleos usados

Os tipos de análises podem ser classificados em qualitativas e quantitativas, sendo que a análise qualitativa fornece informações sobre a identidade, enquanto a análise quantitativa fornece informações numéricas.

O quadro 7 apresenta na primeira coluna propriedades de acordo com o objetivo do estudo dessa dissertação que é a relação do campo eletromagnético com a matéria e na segunda coluna lista métodos possíveis para análise.

Quadro 7 – Propriedades e alguns métodos de análise.

Propriedade	Métodos instrumentais
Emissão de radiação	Espectroscopia de emissão (raios-X, UV, visível, eletrônica, Auger); fluorescência, fosforescência e luminescência (raios-X, UV e visível)
Absorção de radiação	Espectrofotometria e fotometria (raios-X, UV, visível e IR); espectroscopia fotoacústica, ressonância nuclear magnética e espectroscopia de ressonância de spin eletrônico
Espalhamento de radiação	Turbidimetria, nefelometria, espectroscopia Raman
Refração de radiação	Refratômetro, interferometria
Difração de radiação	Método de difração de raios-X e de elétrons
Rotação de radiação	Polarímetro, dispersão óptica rotatória; dicroísmo celular

Fonte: Hooler (2009)

O objetivo do método instrumental é criar uma comunicação entre o fenômeno físico e o ser humano, codificando e convertendo os dados de forma que este o possa interpretar. Como produto desta conversão são gerados dois componentes: o sinal e o ruído, sendo o sinal a informação desejada e o ruído as interferências causadas devido aos efeitos quânticos e termodinâmicos, baixa intensidade do sinal desejado, raios cósmicos, rede elétrica, vibrações na estrutura, circuitos elétricos, ambiente do experimento, entre outras, que podem ser minimizados por meio de blindagens do

equipamento, softwares com algoritmos, aterramentos elétricos, amplificadores diferenciais e de instrumentação, modulação e filtros analógicos e digitais.

2.9 Métodos usuais de análise de óleos lubrificantes

Normalmente, são utilizados quatro tipos de análise de óleo lubrificante: físico-química, de contaminação, espectrometria e ferrografia.

Na análise físico-química é analisado o envelhecimento do óleo, na análise de contaminações a presença de elementos que não fazem parte do óleo lubrificante, na análise por espectrometria informações moleculares e atômicas do óleo e na análise de ferrografia o desgaste do equipamento por meio dos elementos metálicos existentes no óleo.

As propriedades comuns para análise são o índice de viscosidade, o índice de acidez, o índice de alcalinidade, o ponto de fulgor e o ponto de congelamento, e quanto a contaminação os resíduos de carbono, as partículas metálicas e a água.

Capítulo 3

MÉTODOS ÓPTICOS DE MEDIDA NÃO INVASIVOS

3.1 Propriedade da luz

A luz é uma radiação eletromagnética e pode ser descrita tanto em termos de onda como de partícula, tendo amplitude E (volts), um comprimento de onda λ (nm) e uma frequência ν (cm^{-1}).

No vácuo a propagação da radiação é independente do comprimento de onda, e é simbolizada pela letra c . Ao passar por outros meios continua na mesma frequência, porém o comprimento de onda muda.

$$c = \nu \cdot \lambda \quad (1)$$

Conforme a figura 9 quando a luz passa do meio ar para o meio vidro ela altera seu comprimento de onda, porém se dentro do vidro possuir concentrações de átomos, íons ou moléculas estes também influenciam e promovem uma interação com a matéria que pode ser medida pelo índice de refração n_i .

$$n_i = \frac{c}{\nu_i} \quad (2)$$

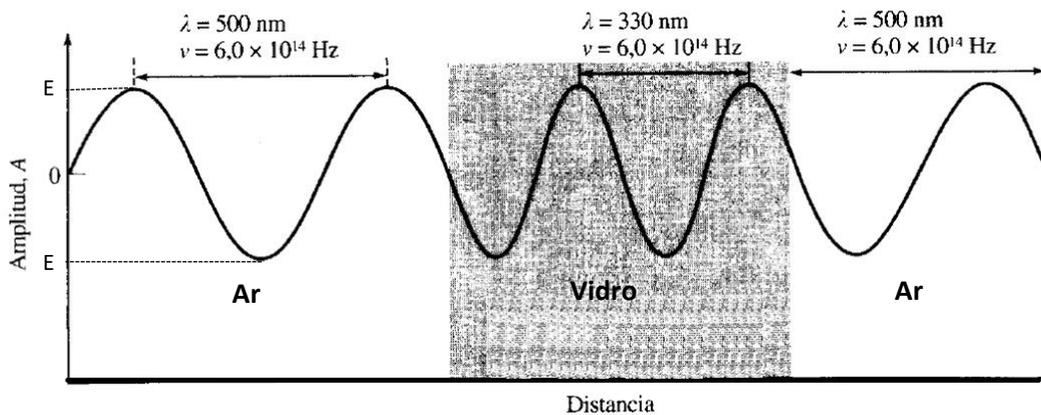


Figura 9- Refração da luz.

Fonte: Holler (2009)

Dessa forma não há absorção e sim deformação da radiação sendo reemitida sem alteração quando retorna para o meio ar.

Existe também um comportamento diferente da radiação quando as partículas são pequenas ou grandes que envolve o princípio da superposição conforme figura

10, que segundo (HOLLER, 2009) estabelece que quando duas ou mais ondas atravessam o mesmo espaço acontece a soma das duas ondas, que dependendo da defasagem entre elas podem somar-se (interferência construtiva conforme figura 10a) ou subtrair-se (interferência destrutiva conforme figura 10b).

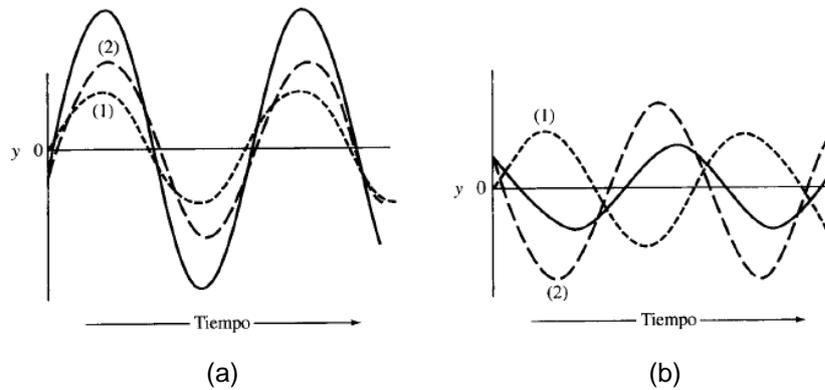


Figura 10 – Superposição: (a) defasagem de 20°; (b) defasagem de 200°.

Fonte: Holler (2009)

Em partículas grandes existe um espalhamento para todas as direções com uma pequena perda (espalhamento Mie), pois a interferência é incompleta o que não acontece nas moléculas pequenas onde tudo é reemitido (espalhamento Rayleigh).

3.2 Estados de energia

A energia numa molécula ou átomo é discreta, ou seja, quantizada em espaços definidos, e na temperatura ambiente (estado fundamental), ela está sem estímulo, porém quando ela recebe (absorve) ou devolve (emite) energia ela muda de estado.

Essa quantização é igual a diferença de estados antes e depois da interação, onde é relacionado a diferença de energia entre os estados:

$$E_1 - E_0 = h * \nu = \frac{h * c}{\lambda} \quad (3)$$

Onde E_1 é a energia do estado excitado, E_0 do estado fundamental, h e c são a constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ Js) e a velocidade da luz ($2,998 \times 10^8$ m/s⁻¹), respectivamente.

Segundo (HOLLER, 2009) o denominado estado excitado pode ser: estado eletrônico; estado vibracional quantizado; estado rotacional quantizado; e estado de energia virtual.

3.3 Processo de relaxação

O tempo de vida de um átomo ou molécula excitado é muito curto pois há uma tendência do retorno ao estado fundamental, chamado de processo de relaxação, onde o átomo ou molécula não emite fóton e sim vibra colidindo com outras moléculas e causando diminuição da temperatura.

3.4 Modos vibracionais

A figura 11 demonstra processos moleculares quando a luz é absorvida nas diversas regiões do espectro eletromagnético.

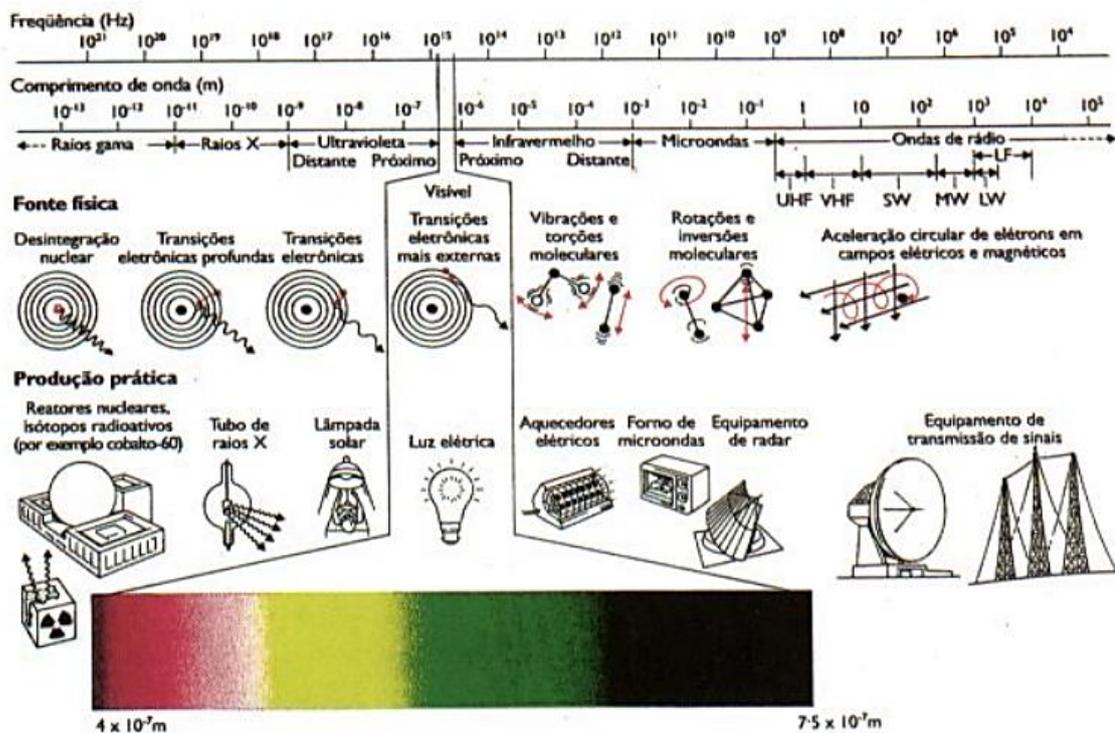


Figura 11 – Espectros eletromagnético e algumas relações.

Fonte: Unicamp (2010)

A figura 12 ilustra que a energia $h\nu$ do fóton emitido ou absorvido e, portanto, a frequência ν da radiação emitida ou absorvida, é dada pela condição de frequência de Bohr:

$$h * \nu = |E_3 - E_2| \quad (4)$$

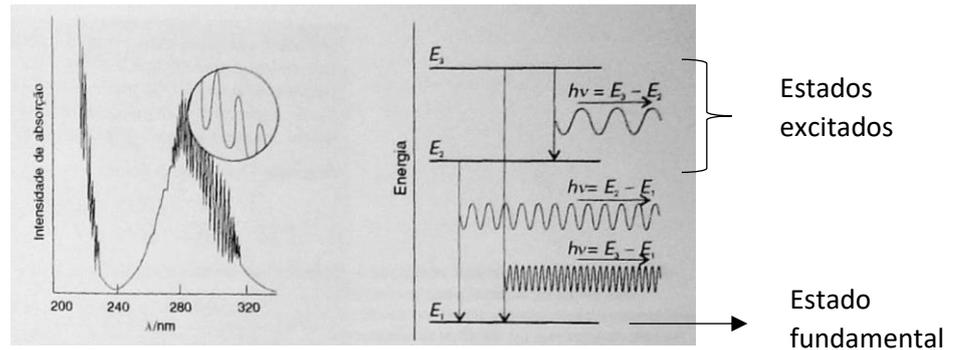


Figura 12 – Propriedades da espectroscopia.

Fonte: Atkins & Paula (2008)

A energia e a frequência são relacionadas e de acordo com a intensidade fornecida, a molécula pode gerar um modo rotacional ou vibracional diferente, sendo que uma molécula pode ter vários modos vibracionais dependendo da energia que lhe foi fornecida, e se ela é linear ($3N-5$) ou não linear ($3N-6$), onde N é o número de átomos da molécula.

Dessa forma nas ligações entre os átomos da molécula, podem ocorrer deformações no eixo de ligação dos átomos de forma axial (figura 13), chamado de estiramento (stretching, em inglês) simétrico ou assimétrico, ou no eixo de ligação dos átomos de forma angular (figura 14), chamado de deformação angular (bending, em inglês) simétrico ou assimétrico, e dentro ou fora do plano. Caso ela seja dentro do plano e simétrica é chamada de tesoura (figura 14a); dentro do plano e assimétrica é chamada balanço (figura 14b); fora do plano e simétrica é chamado abano (figura 14c); e fora do plano e assimétrica é chamado torção (figura 14d). Sendo o sinal “+” o movimento de subir e “-” o movimento de descer, ambas perpendiculares ao eixo.

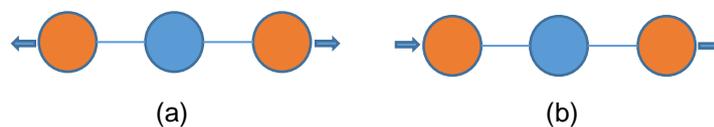


Figura 13 – Estiramento (a) simétrico (b) assimétrico.

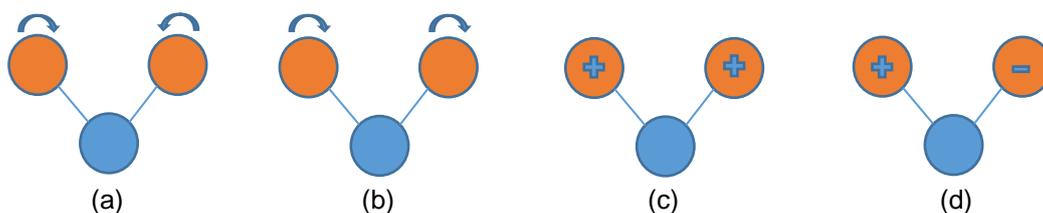


Figura 14 – Deformação (a) tesoura (b) balanço (c) abano (d) torção.

3.5 Espectroscopia

Espectroscopia é definida de acordo com (DECHILE, 2017) como um conjunto de técnicas que consistem em observar, analisar os espectros e formular a teoria da formação das raias espectrais, e segundo Hooler (2009) como a ciência que trata das interações da matéria com a radiação eletromagnética ou outras formas de energia como ondas acústicas e feixe de partículas.

O espectro é produzido quando existe um movimento de um nível de energia menor para outro de maior energia, e pode ser classificado em espectro atômico ou molecular, sendo o primeiro referente a mudança de estado em comprimentos de onda discretos e o segundo em frequências definidas.

O estudo do espectro remonta do estudo da luz, utiliza conceitos quânticos, e possuem técnicas diferentes como espectroscopia: por raios-X; por chama; de emissão atômica (AE); de absorção atômica (AA); da faísca ou do arco (emissão); visível e ultravioleta (UV); infravermelho (IR) e infravermelho próximo (NIR); e ressonância magnética nuclear.

3.6 Propriedades espectroscópicas

As propriedades espectroscópicas são mudanças nas populações dos níveis de energia quantizados de um sistema envolvendo a absorção, luminescência, emissão ou espalhamento de radiação eletromagnética, conforme figura 15, que dão origem linhas ou raias espectrais.

Na absorção no UV/Visível existe uma maior energização da molécula que eleva seus estados de energia em níveis eletrônicos.

Na espectroscopia por emissão, uma molécula sofre uma transição de um estado de energia elevada E_1 , para outro estado de energia mais baixa E_0 e emite o excesso de energia na forma de fóton. A emissão por luminescência pode ser por fluorescência ou fosforescência, sendo a diferença o intervalo entre a absorção e a emissão do fóton que na fluorescência é da ordem de 10^{-6} até 10^{-12} segundos e na fosforescência é da ordem segundos (RESENDE, et al., 2009).

Diferente da UV/Visível na absorção infravermelha a intensidade energética é bem menor, e uma radiação quase monocromática é irradiada, dessa forma a absorção e emissão são estimuladas numa certa frequência, sendo que o detector mede a diferença entre os dois processos.

Já na dispersão ou espalhamento um feixe incidente monocromático passa pela amostra e a radiação espalhada a partir da face frontal (relação entre a frequência de excitação e a frequência de emissão do fóton) da amostra é monitorada.

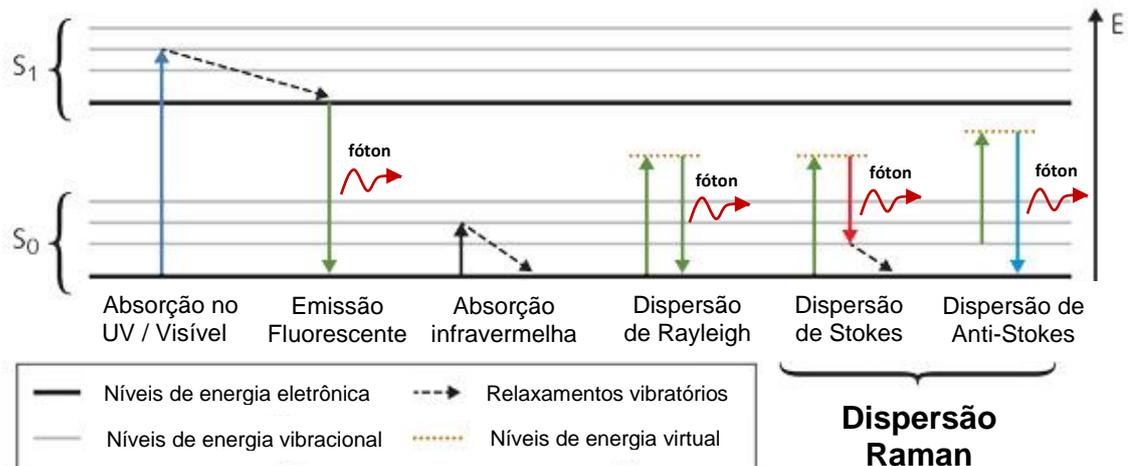


Figura 15 – Níveis de energia e técnicas espectroscópicas.

Fonte: Adaptado de Chimenti (2017)

3.7 Espectroscopia Raman

O efeito Raman foi um fenômeno percebido em 1928 pelo indiano C.V. Raman que ganhou o prêmio Nobel de física em 1931 por esta mesma descoberta (NOBEL, 2014), e é baseado nos níveis de energia vibracional e rotacional das moléculas presentes na radiação espalhada, porém somente a partir de 1960 com o desenvolvimento dos lasers (DE MENDONÇA, 1998), que o Raman se tornou uma ferramenta utilizável.

O espectro Raman é adquirido emitindo um feixe laser monocromático na faixa do visível ou do infravermelho próximo (UNICAMP, 2017), onde durante a irradiação é medido o espectro da radiação espalhada na amostra com um espectrômetro apropriado.

O comprimento de onda de excitação do Raman cria “estados virtuais” (figura 15), que por não serem quantizados podem ser infinitos. Estando uma molécula no estado fundamental (V_0) ela pode absorver um fóton de energia ($h\nu$) e reemitir um fóton de energia ($h\nu$), $h(\nu_{\text{ex}} - \nu_v)$ ou $h(\nu_{\text{ex}} + \nu_v)$.

Se a frequência que é reemitida é inferior a frequência absorvida é chamado espalhamento Stokes, $h(\nu_{\text{ex}} - \nu_v)$, se a frequência reemitida for maior que a frequência

absorvida é chamada espalhamento Anti-Stokes, $h(\nu_{ex}+\nu_v)$, e se for igual é chamada espalhamento Rayleigh, $h\nu_{ex}$.

O quadro 8 apresenta detalhes dos três espalhamentos que compõe o espectro Raman, sendo o estado energético V_0 o nível fundamental e os níveis V_1 , V_2 e V_3 estados energéticos excitados.

Quadro 8 – Detalhes do espalhamento Stokes, Rayleigh e Anti-Stokes.

	Stokes	Rayleigh	Anti-Stokes
	$h(\nu_{ex}-\nu_v)$	$h\nu_{ex}$	$h(\nu_{ex}+\nu_v)$
$\Delta E_v = h\nu_v$			
	$\Delta E_i = hf_0$ $\Delta E_e = -h(f_0 - f_v)$	$\Delta E_i = hf_0$ $\Delta E_e = -hf_0$	$\Delta E_i = hf_0$ $\Delta E_e = -h(f_0 + f_v)$
	$\frac{E_0}{2} r_m \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos[2\pi(\nu_{ex} - \nu_v)t]$	$\alpha_0 E_0 * \cos(2\pi\nu_{ex}t)$	$\frac{E_0}{2} r_m \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos[2\pi(\nu_{ex} + \nu_v)t]$
	Espalhamento não elástico	Espalhamento elástico	Espalhamento não elástico
	Mudança de direção de $\pm 0,1^\circ$	Mudança de direção de 0° a 180°	Mudança de direção de $\pm 0,1^\circ$
	Perda de energia de 3keV a 5KeV	Perda de energia de 1eV – não há perda	Perda de energia de 3keV a 5KeV

A fluorescência tem grande intensidade e pode interferir no sinal Stokes que tem pouca intensidade, porém no sinal Anti-Stokes há menor influência da fluorescência podendo ser uma opção para medições.

3.7.1 Componentes do espectrômetro Raman

A figura 16 ilustra os componentes básicos do espectrômetro Raman.

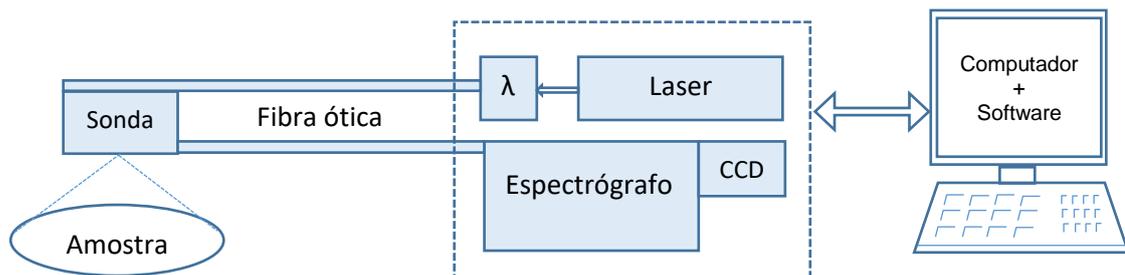


Figura 16 – Componentes do espectrômetro Raman.

Os lasers mais usuais são íon de argônio com λ_{exc} de 488 ou 514,5 nm, íon de criptônio com λ_{exc} de 530,9 ou 647,1 nm, hélio/neón com λ_{exc} de 632,8 nm, laser de diodos com λ_{exc} de 782 ou 830 nm e Nd/YAG com λ_{exc} de 1064 nm (HOLLER, 2009).

O seletor de comprimento de onda é um filtro passa banda (PB) que isola uma única linha do laser. A fibra óptica permite flexibilidade do ponto de amostragem e a passagem do laser com o mínimo de perda. A sonda também chamada de probe permite a medição direta na amostra. O espectrógrafo possui um sistema de espelhos internos que utilizam o princípio de reflexão e difração. O detector CCD – (charge coupled devices, ou dispositivo de carga acoplada) utiliza o princípio da interferência construtiva ou destrutiva para captar o sinal, e o computador possui um software específico para controle do espectrômetro e processamento do sinal Raman medido.

Quanto menor o comprimento de onda do laser Raman maior será a potência do laser, a incidência de fluorescência e a foto decomposição causada pela fluorescência.

3.7.2 Aplicações do Raman

Segundo (PACHECCO, et al., 2013) a espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva, não requer preparação de amostras, não usa reagentes e é adequada

para medições de processos em tempo real, permitindo análises promissoras para muitas áreas de produção e controle de qualidade.

Por isso tem sido aplicada tanto em pesquisa quanto em análises quantitativas e qualitativas de sistemas orgânicos, inorgânicos e biológicos.

Entre as diversas áreas de aplicação estão: AFM / Raman; Arte / Museus / Patrimônio; Análise in situ; Biologia e Biomédicas; Odontologia; Carbono; Catálise; Corrosão; Comida e bebida; Energia; Geologia; Materiais; Meio Ambiente; Nano Tecnologia; Polímeros; Produtos farmacêuticos; Semicondutores; Técnicas Forenses; Transmissão; Diagnóstico; Sistema de Qualidade; Medicina; Astronomia; Petróleo e Gás; Indústria; Processos; Física; Pesquisa; etc.

Para atender as diversas áreas tem sido desenvolvido cada vez mais acessórios e métodos de trabalho diferentes, entre elas o uso:

- a) na região do IR médio, para amostras sólidas e de difícil manipulação;
- b) de fibra ótica, para transporte da radiação a uma longa distância;
- c) de microsonda, de forma a integrar-se com o microscópio;
- d) do Raman com transformada de Fourier (FTIR);
- e) do Raman Ressonante, para baixas concentrações de analito (10^{-8} mol L⁻¹);
- f) do Raman intensificado por superfície (SERS), para partículas metálicas; e
- g) do Raman não linear – Raman estimulado, efeito hiper-Raman, ganho Raman estimulado, Raman inverso, Raman coerente Anti-Stokes (CARS) que visam suprir limitações do Raman convencional.

3.8 Espectroscopia UV-Vis (absorbância e transmitância)

A espectroscopia de absorção e transmissão molecular é também chamada de espectrofotometria.

Ela se baseia na medição da transmitância (%T) e da absorbância (A) de uma solução utilizando a Lei de Beer-Lambert, segundo a qual diz que quando é aumentado linearmente a espessura da cubeta onde fica a amostra, a intensidade da luz emitida na saída da amostra é diminuída exponencialmente.

Sendo assim é utilizado uma amostra como referência com transmitância (%T) entre 99% ou 100% e depois utilizado a amostra que deseja se medir.

Através da relação logarítmica da potência do sinal de referência com a potência do sinal da amostra é encontrada a absorbância.

A figura 17 demonstra os componentes do espectrofotômetro.

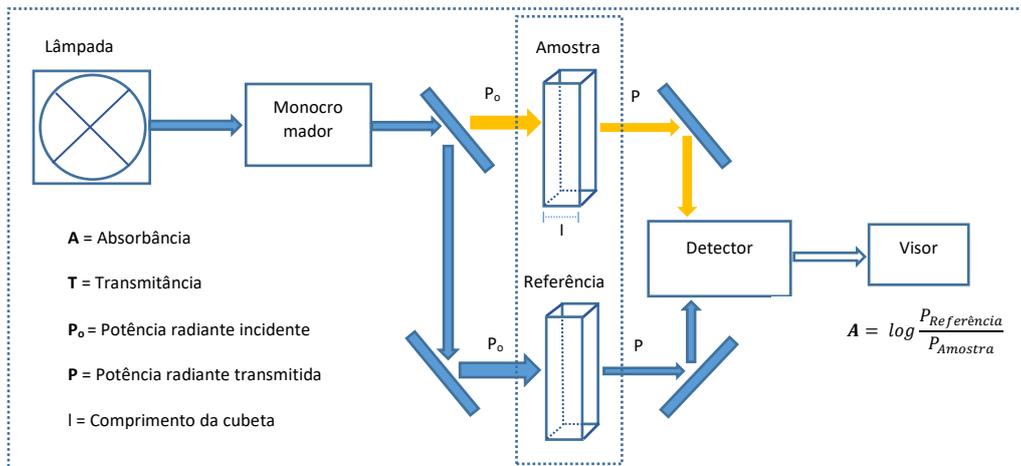


Figura 17 – Componentes do espectrofotômetro.

As equações 5, 6 e 7 relacionam a absorvância, a transmitância e suas relações.

$$T = \frac{P}{P_0} = e^{-\alpha l} \quad (5)$$

$$\%T = T * 100\% \quad (6)$$

$$A = -\log T = 2 - \log_{10} \%T \quad (7)$$

A penetração do laser (α) é obtida através da equação 5.

$$\alpha = \frac{-\ln T}{l} \quad (8)$$

Sendo $l=1$ cm

$$\alpha = -\ln T \text{ (cm}^{-1}\text{)} \quad (9)$$

De acordo com a equação 5 pode se dizer que

$$l_{\text{penetração}} = \frac{1}{\alpha} \quad (10)$$

$$T = e^{-\alpha \frac{1}{\alpha}} = e^{-1} = \frac{1}{e} \quad (11)$$

Dessa forma o valor de T será 0,37. A profundidade de penetração se dará quando a potência radiante incidente na cubeta alcançar 37% de seu valor de acordo com a figura 18.

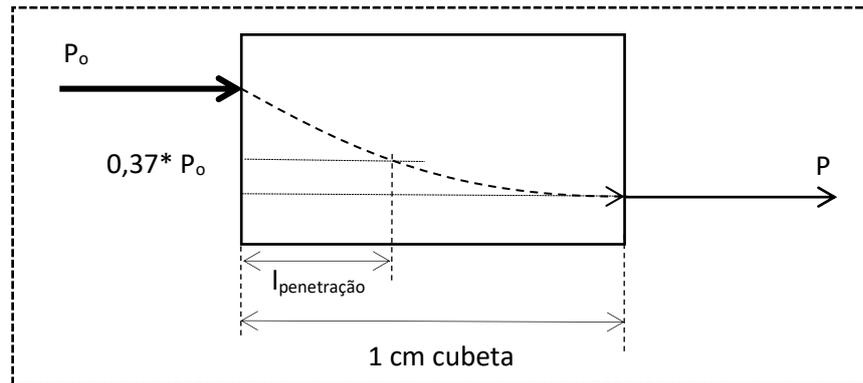


Figura 18 – Penetração do laser.

3.9 Análise de Componente Principal (PCA)

A análise de componentes principais é uma técnica de redução dimensional por meio de matrizes. Com ela é possível verificar a tendência geral dos dados ou a correlação entre eles em ordem de importância.

A estrutura matricial base do PCA é $X = T * P^T + E$, onde a partir de uma matriz inicial com dados coletados podem ser gerados uma ou várias componentes principais, compostas de duas matrizes, uma de scores (peso - T) e outra de pc (componentes principais - P^T) (LOPES, et al., 2010).

A componente principal é gerada por relevância sendo diminuída em cada componente. Por ser uma técnica de análise com vários passos e uma quantidade de dados grande, ela normalmente é feita por meio de softwares estatísticos que utilizam matrizes como o Matlab® SIMULINK versão R2008a.

Capítulo 4

MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Amostras

Foram utilizadas cinco marcas de óleos diferentes, sendo que para cada tipo de óleo foi coletado uma amostra do óleo novo da embalagem antes da troca, e uma amostra retirada do veículo após um determinado período de uso.

As amostras dos óleos usados foram retiradas de motores de automóveis em oficinas conhecidas e com alto rigor de controle e qualidade na região da baixada santista. Veículos que não trocaram o óleo no mesmo local, que não possuíam etiquetas de troca de óleo com quilometragem anterior registrada no sistema do estabelecimento, que colocaram óleo diferente, que passaram por manutenção ou que apresentaram vazamento necessitando complementar o óleo foram excluídas do estudo.

O quadro 10 demonstra as características dos óleos selecionados.

Quadro 10 – Detalhe dos óleos coletados.

ID	ÓLEO			VEÍCULO			
	Nome	Classificação	Tipo	Km anterior	Km atual	Diferença	Modelo
1	Marca 1	5W30	Sintético	01/09/16	14/02/17	166 dias ou 5 meses	1.0 - 2016
				646	2727	2081 Km	
2	Marca 2	5W30	Semi sintético	12/08/16	14/02/17	186 dias ou 6 meses	1.0 - 2012
				51806	56806	5000 Km	
3	Marca 2	0W20	Sintético	29/12/16	14/02/17	47 dias ou 1 meses	1.8 – 2017 (Eco)
				15228	21224	5996 Km	
5	Marca 3	5W40	Sintético	12/12/16	14/02/17	64 dias ou 2 meses	1.6 - 2016
				20530	29887	9357 Km	
6	Marca 3	5W40	Sintético	27/07/16	14/02/17	202 dias ou 6 meses	1.0 -2016
				2375	5426	3051 Km	
7	Marca 4	5W30	Sintético	10/02/16	15/02/17	371 dias ou 12 meses	1.6 - 2013
				24675	30987	6312 Km	
8	Marca 5	5W30	Semi sintético	20/09/16	15/02/17	148 dias ou 4 meses	2.0 - 2016
				10949	20403	9454 Km	
9	Marca 4	5W30	Sintético	10/03/16	15/02/17	342 dias ou 11 meses	1.8 - 2014
				7809	12266	4457 Km	
10	Marca 1 - Diesel	5W30	Sintético	09/12/16	15/02/17	68 dias ou 2 meses	(Picape) 2015
				52497	56961	4464 Km	

4.2 Coleta das amostras

A coleta de óleos foi efetuada utilizando tubos coletores para cada amostra e etiquetas para identificação da mesma conforme figura 19. Foi efetuada a coleta dos óleos com o veículo suspenso por meio de elevador hidráulico, no processo de troca de óleo, após entrada do veículo no estabelecimento com data e horário pré-agendados, com autorização do gerente responsável da unidade e acompanhamento de técnico responsável.



Figura 19 – Tubo coletor do óleo e etiqueta.

O acondicionamento e transporte das amostras foi efetuado através de caixa construída especificamente para as amostras de acordo com a figura 20.



(a)



(b)

Figura 20 – Caixa de armazenamento de amostras (a) vista frontal; (b) detalhe amostras.

4.3 Dados do espectrômetro Raman

A coleta dos espectros Raman foi realizada nas dependências do Laboratório de Espectroscopia Vibracional do Centro de Inovação, Tecnologia e Educação - CITÉ da Universidade Anhembi Morumbi, situado no Parque Tecnológico de São José dos Campos no estado de São Paulo. Durante as atividades o Prof. Dr. Landulfo Silveira Junior responsável pelo laboratório acompanhou e prestou o suporte necessário.

A condição do ambiente para realização do experimento foi temperatura de 20°C e sala escura.

Para as medições dos espectros Raman foi utilizado um suporte de amostras de alumínio com furos calibrados conforme figura 21-a e 21-b, onde cada amostra ocupa o volume de aproximadamente 80 μ L.



(a)



(b)

Figura 21 – Suporte para amostras (a) visão frontal; (b) visão lateral.

As amostras foram colocadas no suporte de amostras por meio de pipeta, de acordo com a figura 22a e 22b.



(a)



(b)

Figura 22 – Pipetas utilizadas (a)16/02/2017; (b)19/04/2017.

A distância entre a sonda Raman emissora de luz infravermelha e a superfície da amostra de óleo no suporte de amostras foi mantida em 10 mm, igual para todos os experimentos, conforme observado na figura 23a, 23b e 23-c.

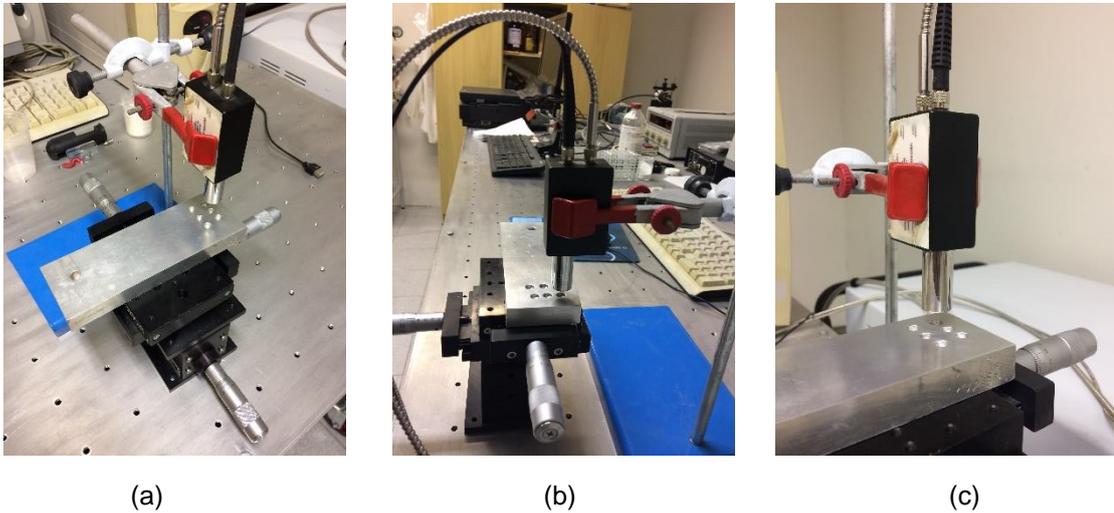


Figura 23 – (a) suporte de amostras; (b) estrutura de medição; (c) sonda Raman.

O espectrômetro Raman dispersivo utilizado foi o modelo P-1 da Lambda Solutions, Inc., MA, EUA (Figura 24).

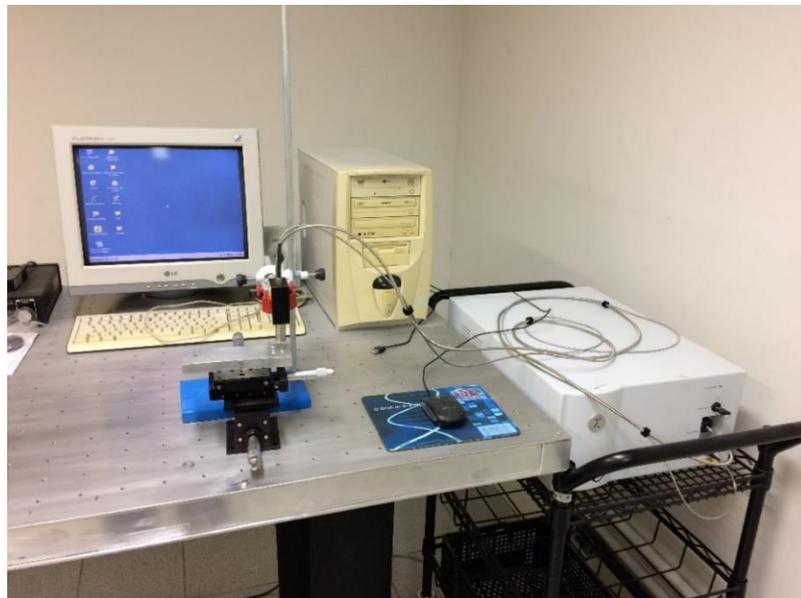


Figura 24 – Espectrômetro Raman.

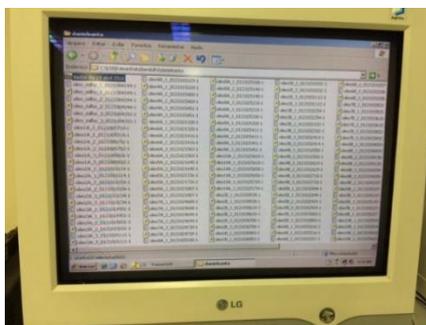
O quadro 11 descreve algumas características do espectrômetro Raman.

Quadro 11 – Dados do espectrômetro Raman.

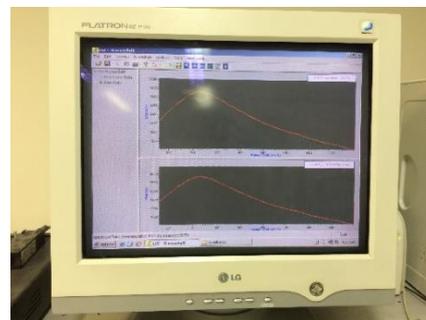
ESPECTRÔMETRO	RAMAN DISPERSIVO
Modelo	P-1, Lambda Solutions, Inc., MA, EUA
Laser	Diodo multimodo estabilizado
λ excitação	830 nm (infravermelho próximo-NIR)
Potência	350 mW
Resolução	2 cm^{-1}
Faixa espectral útil	400 a 1800 cm^{-1}
Detector	Camara CCD back thinned, deep-depletion 1340x100 pixels
$^{\circ}\text{C}$ de trabalho	-75 $^{\circ}\text{C}$
Aquisição	Microcomputador PC
Armazenamento	Software RamanSoft (Lambda Solutions, Inc., MA, EUA)
Tempo de exposição	10 s (1 s e 10 acumulações)

O equipamento efetua um processo de verificação e calibração automática ao iniciar liberando posteriormente para uso caso não encontre nenhuma anormalidade.

Também foi possível ajustar o tempo de exposição do detector, o número de aquisições por amostra via conexão USB e armazenar os espectros para posterior análise e interpretação (figura 25).



(a)



(b)

Figura 25 – (a) dados dos óleos gerados; (b) plotagem de dados.

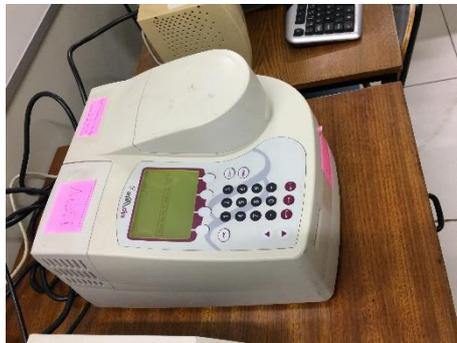
Os dados de cada óleo foram coletados em triplicata, gerando arquivos com extensão RAW no computador, convertidos em arquivo TXT, efetuado o processo de retirada da fluorescência conforme procedimento descrito por (DA SILVA, *et al.*, 2016), efetuado a média dos valores em triplicata, retirados os picos de raios cósmicos, feito a normalização pela área sob a curva (normalização norma 1) e então plotados para análise.

4.4 Dados do Espectrofotômetro por absorvância e transmitância

A coleta dos espectros de absorvância e transmitância foi realizada nas dependências do Laboratório de Pesquisa em Produtos Naturais da Universidade Santa Cecília no bloco F sala 83, situada na cidade de Santos, estado de São Paulo.

A Prof. Dr^a Luciana Lopes Guimarães responsável pelo laboratório acompanhou e deu suporte durante toda a atividade.

O espectrofotômetro utilizado foi o BioMate™ 3 Series Spectrophotometers da Thermo Electron Scientific Instrument Corporation, certificado pelo próprio fabricante. (figura 26).



(a)



(b)

Figura 26 – Espectrofotômetro: (a) visão lateral; (b) visão frontal.

O quadro 12 descreve características do espectrofotômetro utilizado.

Quadro 12 – Dados do espectrofotômetro.

ESPECTRÔMETRO	ABSORVÂNCIA E TRANSMITÂNCIA
Modelo	BioMate™ 3 Series Spectrophotometers
Banda espectral	5 nm
Sistema ótico	Split beam, grating-basead
Detector	Dual com Lâmpada fonte de Xenon
Range	190 – 1100nm
Precisão	±1.0nm
Repetibilidade	±0.5nm
Ruído	≤ 1mA a 0A; ≤2mA a 2A, pico a pico a 340nm
Range transmitância; absorvância	0.3 – 125%T; 0.1 – 3.0A; 0 – 9999C

Para calibração do equipamento foi colocado uma cubeta (figura 27a) com água destilada sem bolhas no espectrofotômetro como referência do branco conforme figura 27b, colocado a tampa e pressionado botão de calibração.



(a)



(b)

Figura 27 – (a) cubeta de vidro; (b) suporte da cubeta.

Na sequência foi efetuado a programação no modo absorvância de 4 métodos para medição das amostras, sendo o primeiro na frequência de 830 nm (mesmo comprimento de onda do Raman), o segundo no intervalo de 400 até 700 nm, o terceiro no intervalo de 710 até 1010 nm e o quarto de 1020 até 1100 nm.

A figura 28a e 28b demonstram o material utilizado para manipulação do óleo, sendo a pipeta com ponta descartável utilizada para colocar o óleo na cubeta, sem bolhas e resíduos. Após retirado a tampa do espectrômetro e colocado a face fosca da cubeta para o lado direito, foram iniciadas as medições dos espectros de absorvância (A) e de transmitância (%T).



(a)



(b)

Figura 28 – (a) suporte para ponta descartável; (b) pipeta.

Após a medição foi aberto a tampa, retirado a cubeta do espectrofotômetro, efetuado a retirada do óleo lubrificante por meio de pipeta com ponta descartável para o recipiente de descarte (Figura 29a), trocado a ponta descartável da pipeta para limpeza com o produto hexano (Figura 29b) e colocado resíduo no recipiente para

descarte, trocando-se novamente a ponta descartável e reiniciando o ciclo para cada óleo.



(a)



(b)

Figura 29 – (a) local de descarte dos resíduos; (b) hexano.

Para coleta dos dados não havia integração com máquina, sendo necessário coletar os dados por meio de fotos do display do equipamento, posteriormente digitados em planilha e plotados em gráficos.

Foi efetuado uma verificação da coerência dos dados como ferramenta adicional para evitar erros, utilizando os conceitos de Beer-Lambert de acordo com as equações 5, 6 e 7.

Na tabela 1 é demonstrado o resultado do cálculo de transmitância na frequência de 830 nm de acordo com os dados coletados de absorbância, sendo as amostras identificadas por um número seguido da letra A para óleos novos e B para óleos usados.

Os limites do equipamento são de 0,1 a 3A para absorbância e de 0 a 100%T para transmitância, sendo assim quando os valores de transmitância são >100 ou de absorbância $<0,1$ o meio é transparente, e quando os valores de transmitância são $<0,1$ e de absorbância >3 o meio é opaco. Nas outras amostras observou-se variações de 1 a 7% da transmitância total.

Tabela 1 – Validação de dados para o $\lambda = 830 \text{ nm}$.

ÓLEOS NOVOS		
Amostras	Absorbância (O.D.)	Transmitância (%T)
1A	< 0,1 (limite inferior)	> 100 (limite superior)
2A	< 0,1 (limite inferior)	> 100 (limite superior)
3A	< 0,1 (limite inferior)	> 100 (limite superior)
5A	< 0,1 (limite inferior)	97,051
6A	< 0,1 (limite inferior)	97,051
7A	< 0,1 (limite inferior)	93,111
8A	< 0,1 (limite inferior)	> 100 (limite superior)
9A	< 0,1 (limite inferior)	> 100 (limite superior)
10A	< 0,1 (limite inferior)	99,312
ÓLEOS USADOS		
Amostras	Absorbância (O.D.)	Transmitância (%T)
1B	0,415	38,459
2B	> 3 (limite superior)	< 0,1 (limite inferior)
3B	1,411	3,882
5B	> 3 (limite superior)	< 0,1 (limite inferior)
6B	0,830	14,791
7B	0,983	10,399
8B	2,112	0,773
9B	1,830	1,479
10B	> 3 (limite superior)	< 0,1 (limite inferior)

Capítulo 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Espectro Raman das amostras

A figura 30 apresenta os espectros Raman dos óleos lubrificantes novos na faixa de 400 a 1800 cm^{-1} , com escalonamento de escala na intensidade para melhor visualização e demarcação de algumas regiões de vibração de acordo com o quadro 13, com a letra S para óleos sintéticos e SS para óleos semissintéticos.

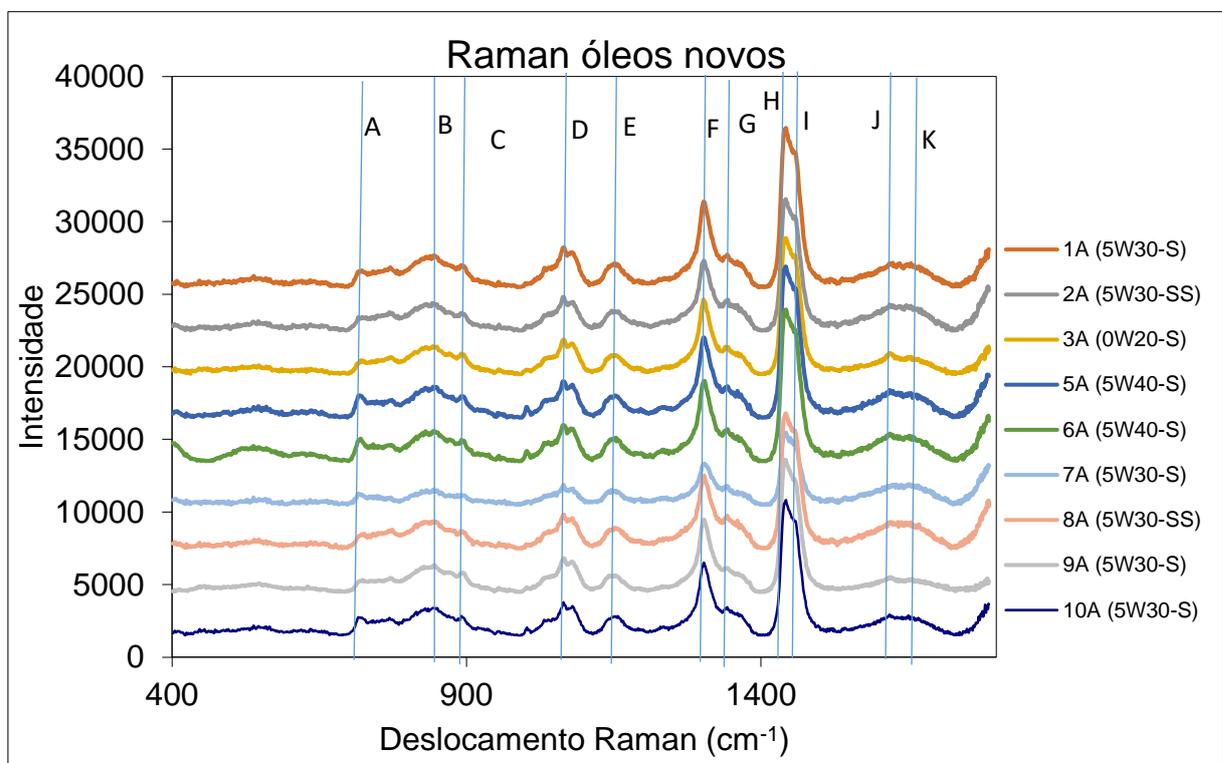


Figura 30 – Gráfico Raman óleos novos.

O quadro 13 apresenta várias bandas identificadas no espectro dos óleos lubrificantes automotivos novos, bem como os grupos funcionais responsáveis pela absorção das respectivas radiações.

Os picos Raman do óleo lubrificante referem-se às vibrações moleculares do óleo básico e dos adicionais que o compõem, principalmente os hidrocarbonetos.

As principais bandas Raman que aparecem nos óleos são atribuídas às vibrações de carbono (deformações angulares e axiais conforme figuras 17 e 18).

Quadro 13 – Relação dos picos Raman dos óleos lubrificantes novos

Banda (cm ⁻¹)	Linha base (cm ⁻¹)	Molécula	Grupo	Tipo de vibração	Denominação
725,5	825 - 640	CH ₂	C-H	Tesoura (angular)	A
848,9	800 - 900	-(CH ₂) _n -	C-C	Estiramento (axial)	B
895	800 - 900	-(CH ₂) _n -	C-C	Estiramento (axial)	C
1065,9	1000 - 1100	-(CH ₂) _n -	C-O	Estiramento (axial)	D
1153,3	1157 - 1543	CH ₂	C-H	Tesoura (angular)	E
1304,9	1317 - 1267	CH ₂	=C-H	Balanço (angular) se polarizada, e abano (angular) se não polarizada	F
1340,8	1310 - 1397	R-NO ₂	C-H	Estiramento simétrico	G
1444,9	1445	-CH ₂	C-H	Torção (angular)	H
1451	1420 - 1476	-CH ₂	C=C	Tesoura (angular)	I
1608	1530 - 1600	R-NO ₂ asym	C=C	Estiramento assimétrico (axial)	J
1653	1650 - 1660	R-NO ₂ asym	C=C	Estiramento (axial)	K

Fonte: Baeten (1998), Baeten (1996), Bellamy (1975), Bailey (1972).

Segundo (BAETEN, *et al.*, 1998) e (BAYLEY, *et al.*, 1972) esta banda corresponde à vibração de estiramento C=C de moléculas olefínicas que podem ter banda de deslocamento de 30 a 50 cm⁻¹ se a ligação C=C é conjugada com outra ligação dupla, uma vez que esta banda é sensível ao número de ligações duplas.

A frequência de 725,5 cm⁻¹ corresponde a uma vibração de tesoura (angular) CH₂ de acetileno; a frequência de 848,9 e 895 cm⁻¹ correspondem a uma vibração de estiramento (axial) de -(CH₂)_n-; a frequência de 1065,9 cm⁻¹ se refere a uma vibração de estiramento (axial) de um alcano -(CH₂)_n-; a frequência de 1153,3 cm⁻¹ se refere a uma vibração tesoura (angular) de C-O; a frequência de 1304,9 cm⁻¹ é o segundo pico mais intenso e se refere a um balanço (angular) se polarizada ou abano (angular) se não polarizada de CH₂; a frequência de 1340,8 cm⁻¹ se refere a uma vibração de estiramento simétrico de R-NO₂ (WILEY, 2014), (BAYLEY, *et al.*, 1972).

A banda Raman com picos em 1451 cm⁻¹ e no intervalo entre 1441,8 e 1444,9 cm⁻¹ são os mais fortes que aparecem nos óleos e correspondem a dois picos atribuídos às vibrações de deformação tesoura (angular) e torção (angular) de CH, respectivamente (PICO, 2012).

A frequência de 1608 cm^{-1} se refere a uma vibração estiramento assimétrico (axial) de R-NO₂, e a frequência de 1653 cm^{-1} a uma ligação estiramento (axial) de cis RCH=CHR (BAETEN, *et al.*, 1998).

Importante ressaltar que segundo (BAETEN, *et al.*, 1996) e (WILEY, 2014) as cadeias de hidrocarbonetos são caracterizadas por uma série de bandas devido à vibração de ligações C-C, porém essas bandas não fornecem informações adicionais para a identificação da cadeia de carbono.

Ainda de acordo com os dados Raman dos óleos novos é possível verificar algumas flutuações entre os valores de pico mais acentuados e demarcados como D, E, F e H, sendo que cada um deles corresponde a um tipo de vibração diferente, estiramento (axial), tesoura (angular), balanço e abano (angular) e torção (angular), respectivamente. A tabela 2 traz detalhes desses picos.

Tabela 2 – Flutuações entre os valores de pico dos óleos novos.

(cm^{-1})	AMOSTRAS (intensidade)									
PICOS	1A	2A	3A	5A	6A	7A	8A	9A	10A	
D	1065,9	2721,322	2289,458	2369,948	2490,001	2474,663	1281,937	2314,587	2318,555	2165,739
E	1153,3	1580,634	1297,638	1303,488	1512,336	1621,402	970,7689	1392,39	1097,167	1298,19
F	1304,9	5812,845	4725,388	4894,218	5453,015	5522,45	2790,872	4940,306	4913,924	4853,913
H	1444,9	10555,82	8790,76	9146,555	10010,16	10065,4	4748,814	9019,778	8748,345	8963,888

A figura 30A demonstra a variação entre as amostras do pico D.

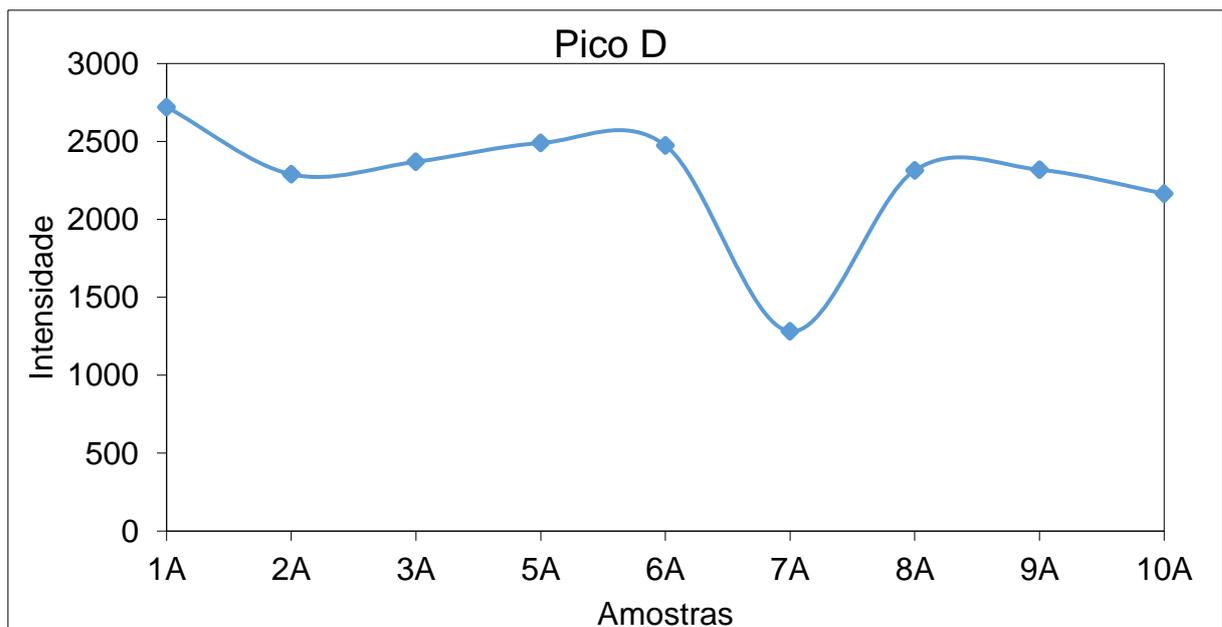


Figura 30A – Gráfico da proporção entre os óleos e o valor de pico.

A amostra 1 possui o maior valor de pico enquanto a amostra 7 possui menos da metade de seu valor. Ambos os óleos são do tipo sintético com classificação 5W30, porém de marcas diferentes. As demais amostras mostram variações entre 8 e 25% da amostra 1.

As variações do pico E são demonstradas na figura 30B, onde a amostra 6 possui a maior intensidade e a amostra 7 possui a menor, com aproximadamente 60% de seu valor.

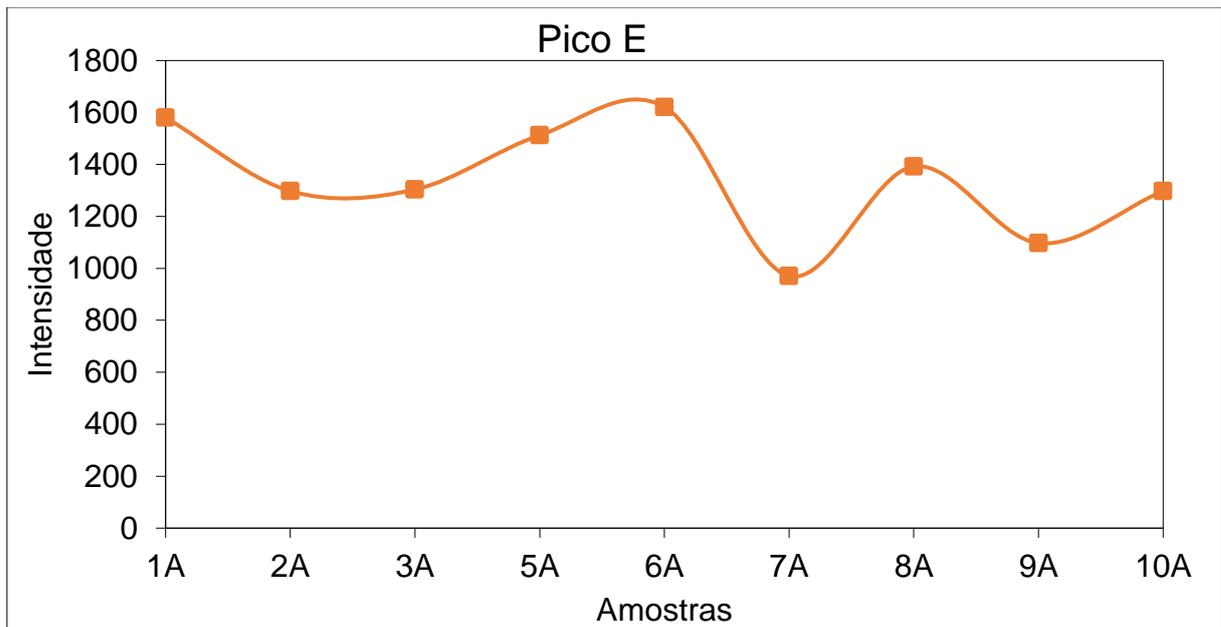


Figura 30B – Gráfico da proporção entre os óleos e o valor de pico.

A amostra 6 é um óleo com classificação 5W40 sintético, enquanto a amostra 7 tem classificação 5W30 sintético, ambos de marcas diferentes.

Existem muitas oscilações entre os óleos neste pico com cerca de 3% a 42% da amostra 6, porém com baixa intensidade comparado aos outros picos.

A figura 30C demonstra a segunda maior oscilação dos quatro picos em intensidade, tendo a amostra 1 a maior intensidade e a amostra 7 a menor, cerca de 48% de seu valor.

As variações ocorrem entre 5% a 19% da intensidade da amostra 1.

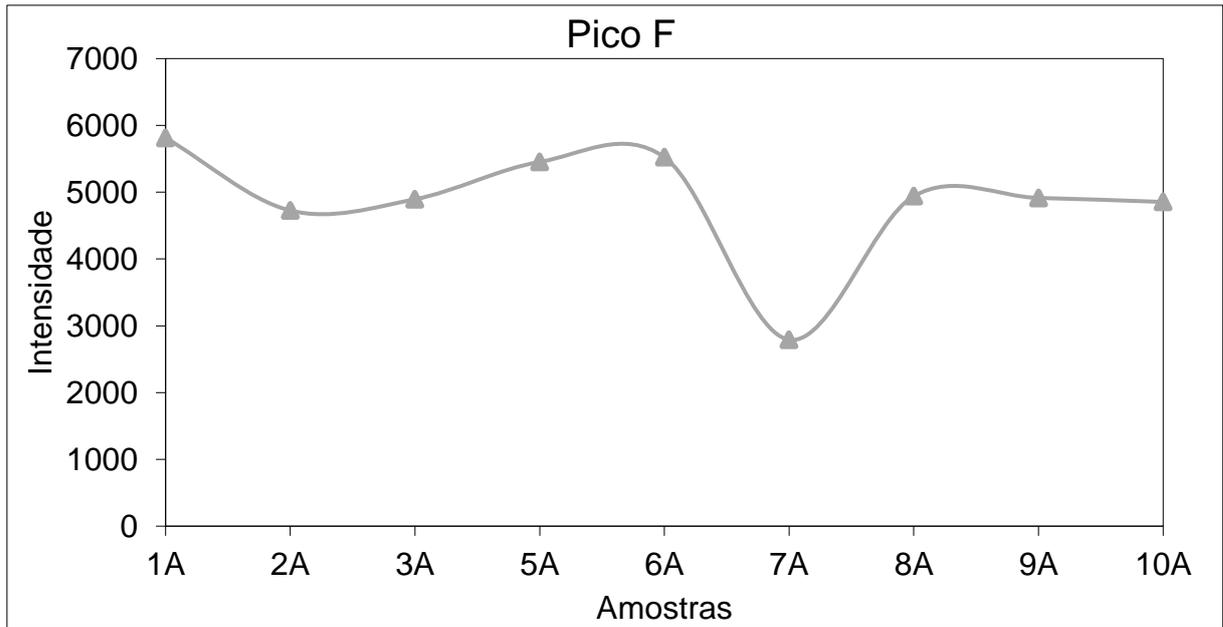


Figura 30C – Gráfico da razão entre os óleos e o valor de pico.

A maior variação em intensidade acontece no pico H de acordo com a figura 30D, tendo a maior intensidade a amostra 1 e a menor a amostra 7, com cerca de 45% de seu valor.

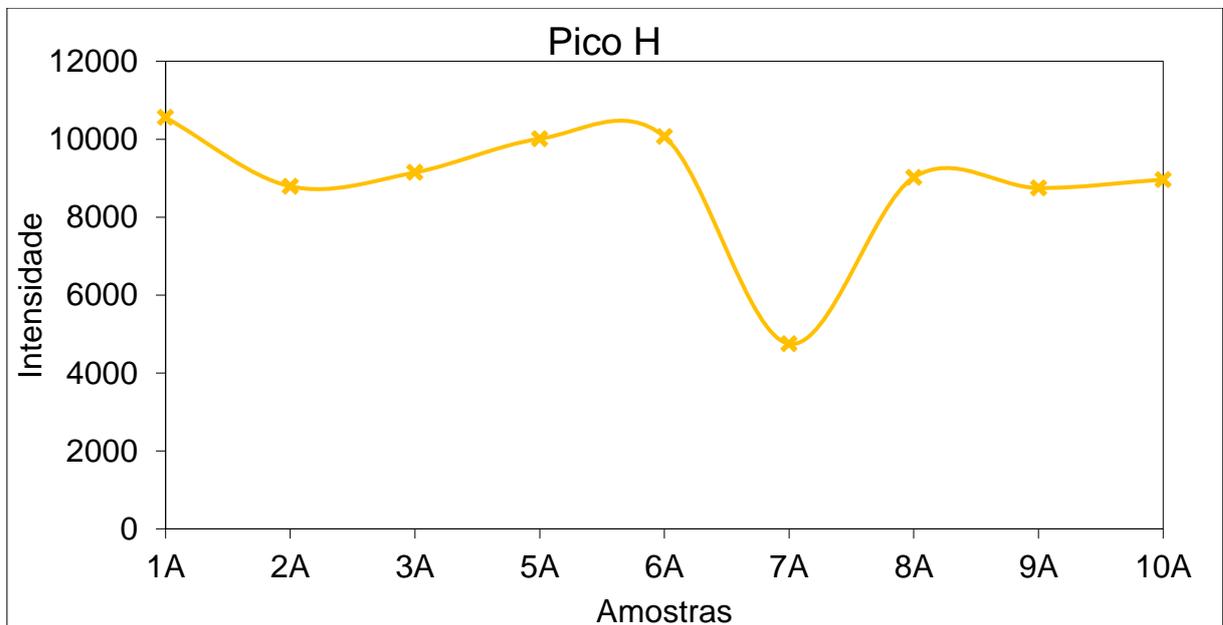


Figura 30D – Gráfico da razão entre os óleos e o valor de pico.

Os óleos 1 e 7 são diferentes, do tipo sintético e com classificação 5W30 porém de marcas diferentes. A variação neste pico é de 3% a 18% da amostra 1.

As maiores variações acontecem nos picos H e F que possuem o primeiro e o segundo maior valor de pico, enquanto os picos D e E tem menor intensidade de variação entre os picos.

É possível observar certa proporcionalidade entre as amostras nos quatro picos, apesar de possuírem intensidades diferentes, com uma maior variação na amostra 7, que de acordo com os dados foi usado num veículo fabricado no ano de 2013, e permaneceu no veículo cerca de 371 dias, o maior tempo entre as amostras.

A figura 31 apresenta os espectros Raman dos óleos lubrificantes degradados na faixa de 400 a 1800 cm^{-1} , com escalonamento de escala na intensidade para melhor visualização, com letra S para óleos sintéticos e SS para óleos semissintéticos.

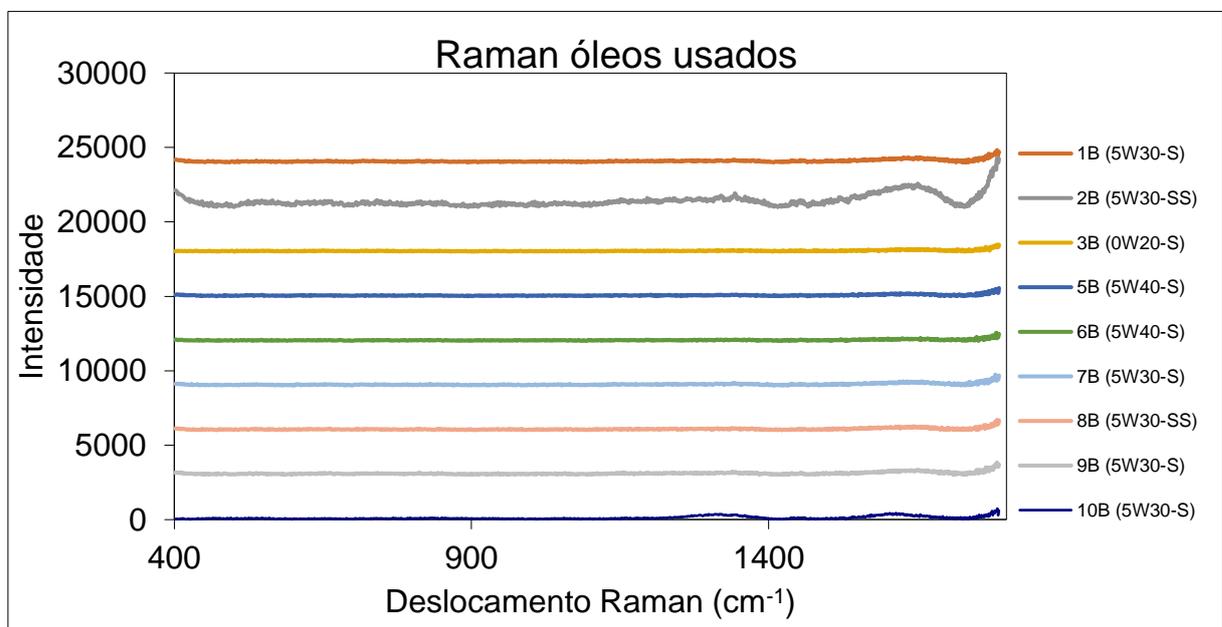


Figura 31 – Gráfico Raman óleos usados.

Observou-se uma grande diminuição dos picos Raman para os óleos usados com pequenas flutuações nos óleos 2B nas regiões de 536, 1347 e 1645 cm^{-1} que correspondem aproximadamente aos picos de tesoura (angular) e estiramento (axial); e 10B nas regiões de 1315, 1607 e 1787 cm^{-1} que correspondem aproximadamente aos picos de estiramento (axial), enquanto nos outros óleos o espectro não apresentou pouca flutuação devido à alta absorção do meio não permitindo o espalhamento Raman.

No comprimento de onda de excitação do espectrômetro usado, as capacidades de medição dos óleos degradados foram diminuídas pelos efeitos presentes da fluorescência, que inibiu a aquisição adequada do espectro,

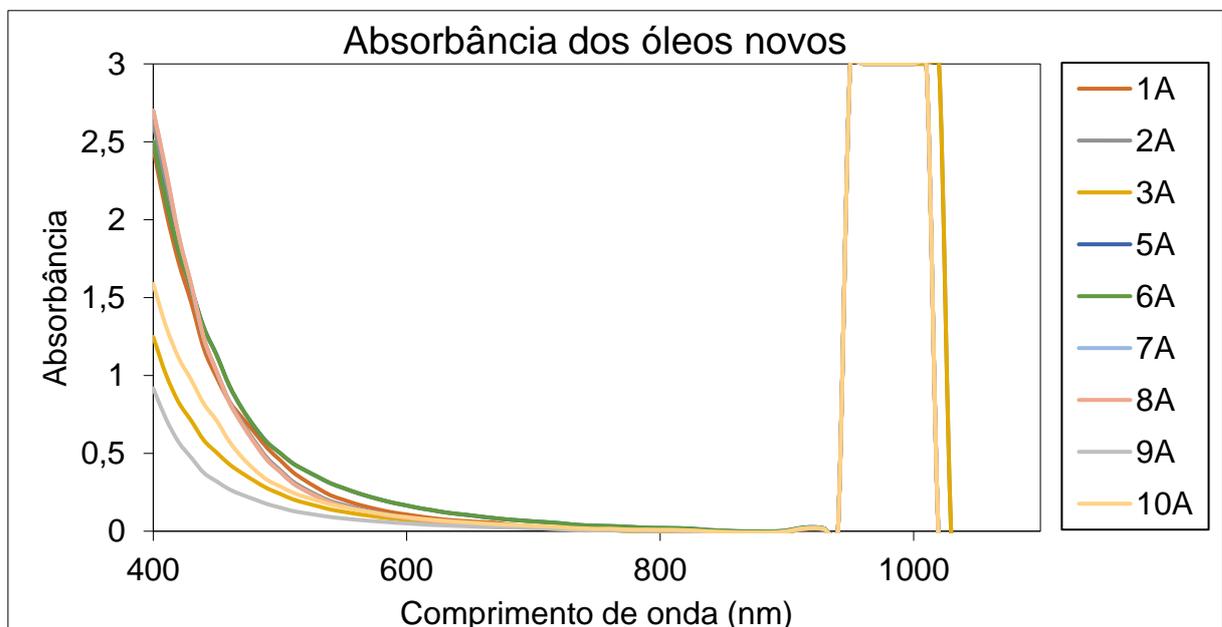
necessitando diminuir a potência do laser na amostra a um nível que não foi possível efetuar uma análise mais precisa devido à ausência de valores expressivos de picos e vales. Dessa forma foi descartado a comparação do óleo novo e do óleo usado por meio dos dados Raman, sendo então utilizado a ferramenta de PCA nos dados Raman dos óleos usados de modo a encontrar correlações que pudessem ser pertinentes ao estudo.

Devida a esta limitação foi utilizada a técnica de espectroscopia por absorvância e transmitância de forma a analisar e comparar os óleos novos e usados estabelecendo conexões complementares entre os dados.

Considerando que no espalhamento Raman a penetração do laser no meio que está sendo avaliado é de grande importância, também se efetuou medidas de absorvância e transmitância para avaliar quanto que o material de excitação penetrou no meio que está sendo medido. Para isto foram feitos dois tipos de espectro.

5.2 Espectro de absorvância e transmitância

A figura 32 apresenta o espectro de absorvância dos óleos lubrificantes novos na faixa de 400 até 1100 nm.



Observou-se grandes variações de absorvância para comprimentos de onda abaixo de 500 nm. A partir de 500 nm as absorvâncias ficam homogêneas e tendem a zero, com exceção da região entre 960 e 1010 nm, onde os óleos apresentaram

absorbância máxima, e entre 1020 e 1030 nm onde houveram pequenas variações devido a composição de cada óleo.

A figura 33 apresenta o espectro de absorbância dos óleos lubrificantes usados na faixa de 400 até 1100 nm.

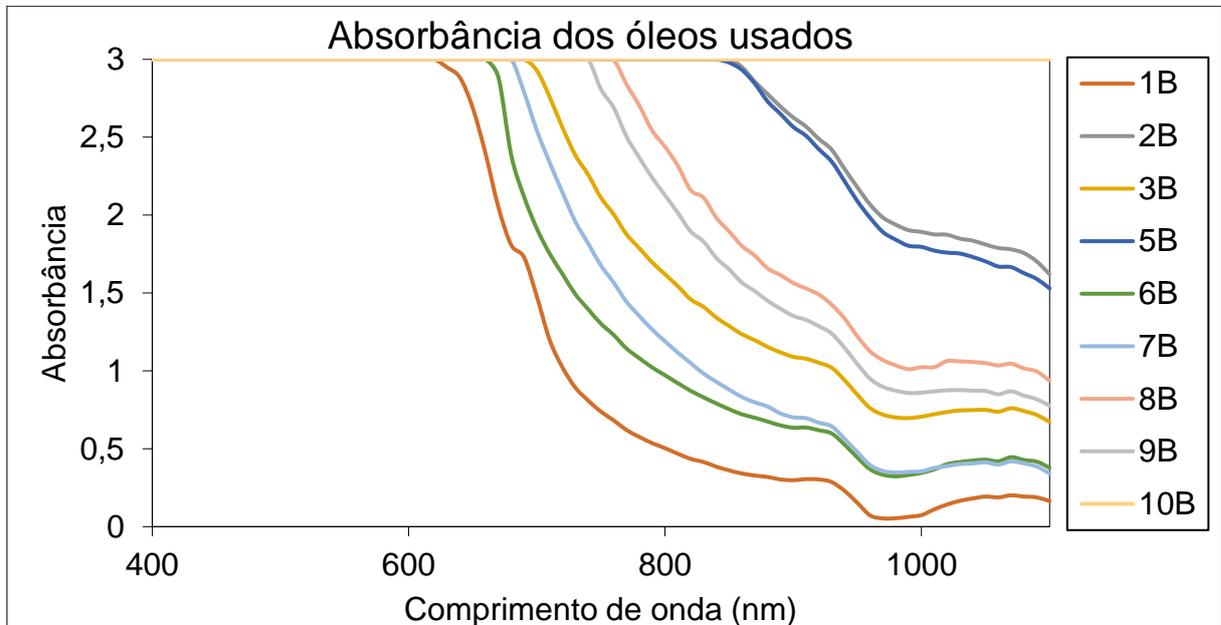


Figura 33 – Gráfico de absorbância de óleos usados.

Nos óleos usados a absorbância foi máxima até 630 nm, com exceção do óleo 10 que manteve durante toda a extensão, a partir daí houveram variações entre os diversos tipos de óleos usados, possivelmente devido a variação de quilometragem, ao uso de óleos diferentes e desgaste dos óleos.

Foi observado visualmente a presença de fuligem (compostos insolúveis, conforme item 2.7) junto dos óleos lubrificantes usados, o qual age como um filtro absorvendo várias frequências de luz infravermelha. Quanto maior a concentração de fuligem, mais o fluido tende a absorver luz em frequências diferentes.

Esta característica de absorção da luz em várias frequências foi observada em todos os óleos usados, em especial no óleo 10 que durante todos os comprimentos de onda medidos absorveu a radiação.

Junto da fuligem pode haver resíduos de metais, como descrito no quadro 6 que podem ser indicadores de desgaste em locais específicos do motor, lembrando que as peças dentro do motor são muito justas e existe certa rugosidade nas paredes, apesar de parecerem lisas. Dependendo do uso e das condições do veículo e óleo lubrificante pode haver um amaciamento ou desgaste de forma que os componentes

busquem sua melhor adaptação. Portanto, o uso severo, vazamentos, falta de vedação, contaminação, mistura de óleos diferentes ou novos com velhos, a falta de manutenção e o óleo degradado, podem afetar diretamente o resultado das medições.

Um acompanhamento constante poderia estabelecer linhas de referências para o funcionamento normal do equipamento, possibilitando identificar alterações e permitindo ações de forma preventiva e preditiva.

Com exceção do óleo 10, os demais óleos apresentaram tendência decrescente após o final do período de absorbância máxima. Essa variação do comportamento dos óleos usados se deve a composição de moléculas que cada óleo usado possuía no momento que foi coletado, sendo possível através de testes laboratoriais identificar traços de degradação, compostos de oxidação (C=O), nitratação (NO), sulfatação (SO), teor de água, glicol, diluição de combustíveis e presença de metais.

Na figura 34 é apresentado o gráfico de transmitância dos óleos lubrificantes novos que foram utilizados neste trabalho do comprimento de onda de 400 a 1100 nm.

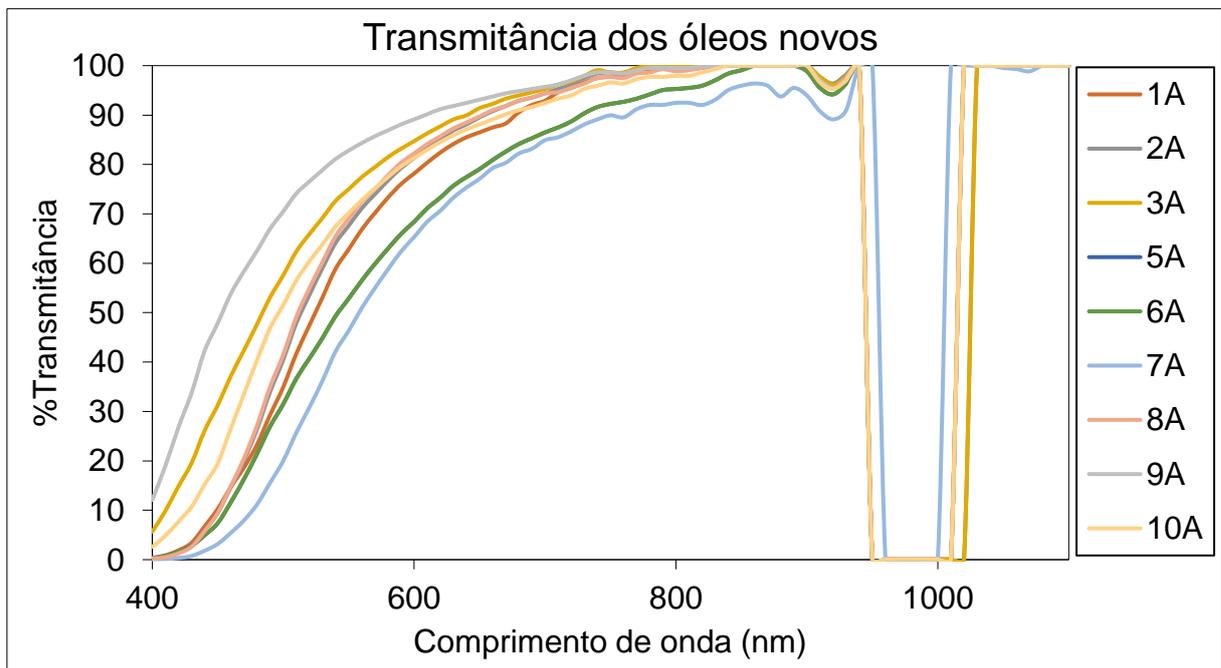


Figura 34 – Gráfico de transmitância dos óleos novos.

Observou-se que até a região de 700 nm há uma grande variação com tendência logarítmica nos diversos óleos, a partir de 700 nm o espectro entra na região do infravermelho e todas as transmitâncias chegam próximo de 100%.

Houve uma exceção do comprimento de onda entre 950 e 1020 nm, onde acontece uma queda brusca, provavelmente devido a inclusão de alguns aditivos ou não nos óleos.

A figura 34A demonstra a variação do espectro de transmitância entre as amostras de óleos novos, onde para melhor entender estas variações definiu-se o termo delta, que é a diferença entre a transmitância máxima e a mínima num determinado comprimento de onda.

$$\Delta(\lambda) \triangleq T_{max}(\lambda) - T_{min}(\lambda) \quad (12)$$

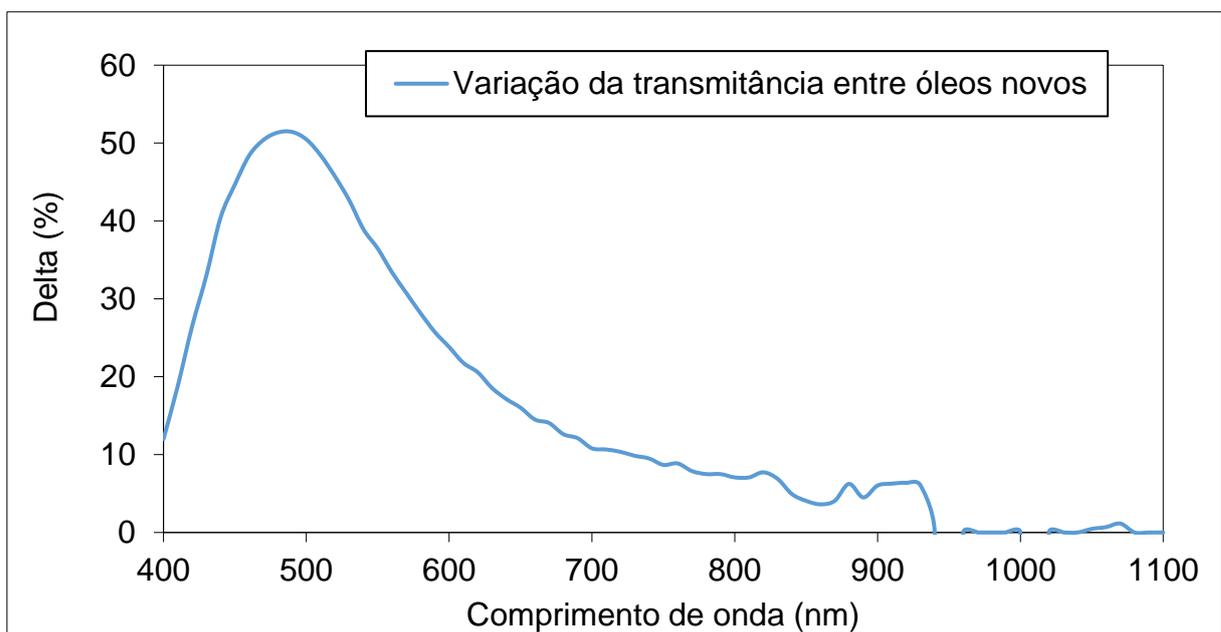


Figura 34A – Gráfico de variação de transmitância entre óleos novos.

Observou-se que em torno do pico 490 nm a flutuação entre a transmitância dos óleos novos foi a maior observada, possivelmente porque neste comprimento de onda os elementos aditivos que compõe os óleos tem uma grande diferenciação.

A figura 35 apresenta o espectro da transmitância dos óleos lubrificantes degradados na faixa de 400 até 1100 nm.

Os óleos degradados apresentaram transmitância nula até 650 nm e após este valor comprimento de onda com uma evolução crescente e não homogênea.

Importante observar que os óleos 5 e 8 apresentam quilometragem superior a 9000 km e a transmitância de ambos foi baixa em relação aos outros.

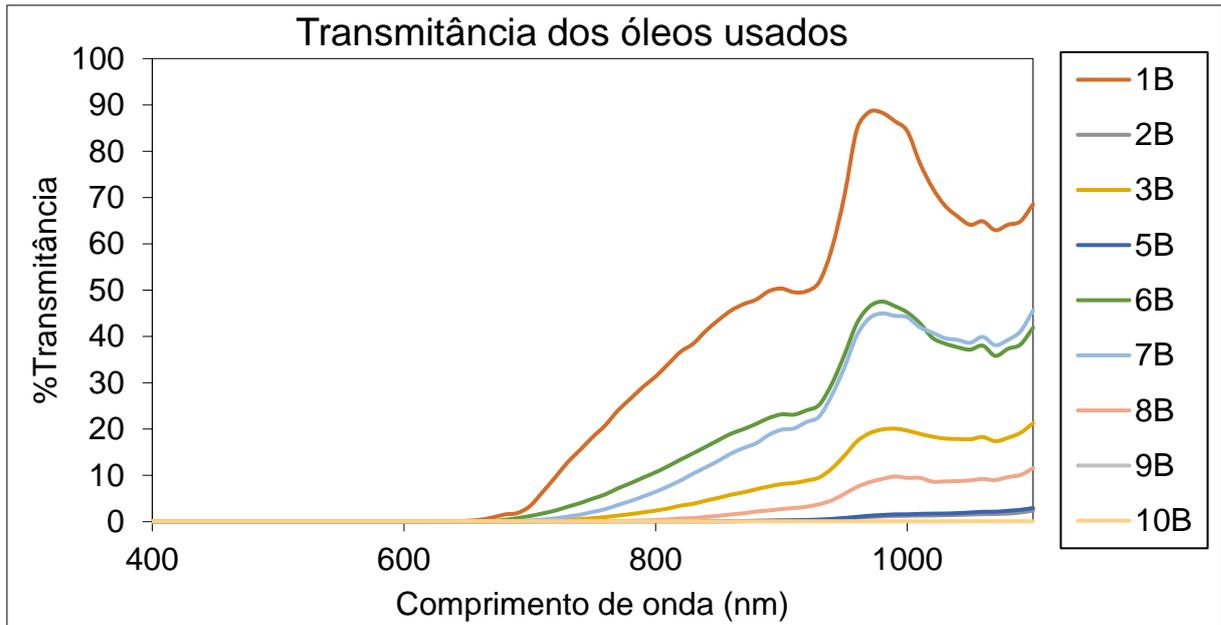


Figura 35 – Gráfico de transmitância dos óleos usados.

Na figura 35A foi utilizado o conceito de delta de acordo com a equação 12 para demonstrar a variação do espectro de transmitância entre as amostras de óleos usados.

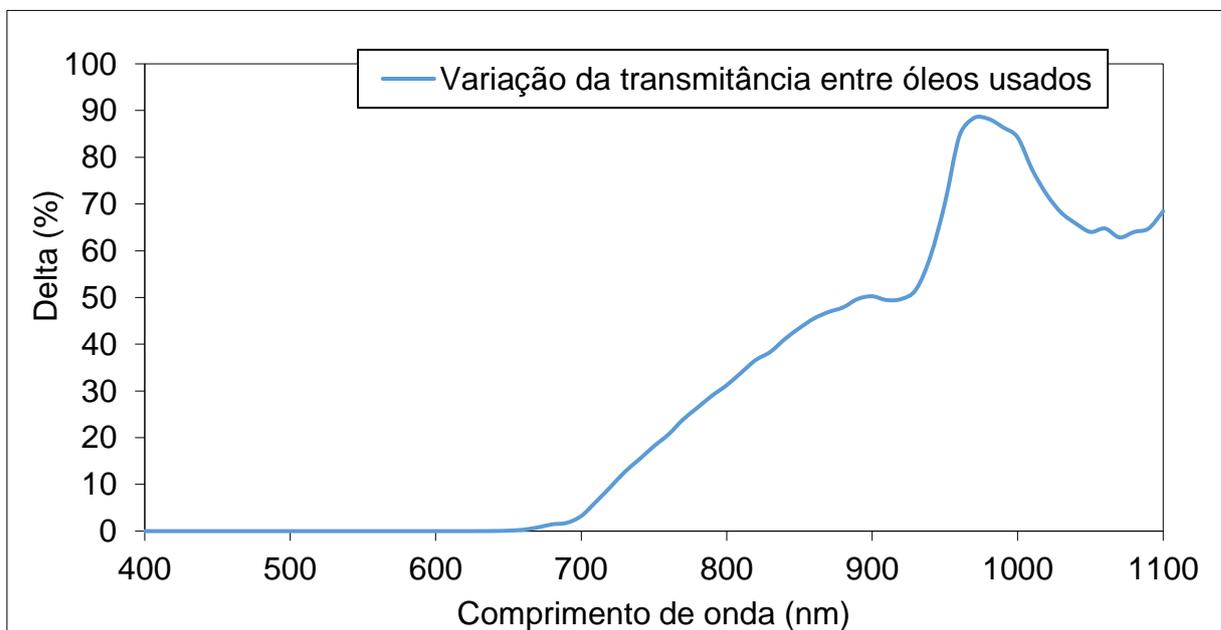


Figura 35A – Gráfico de variação da transmitância entre óleos usados.

Foram observadas maiores variações nas curvas de transmitância dos óleos usados, principalmente em torno do pico 970 nm. Possivelmente, este comportamento está relacionado a degradação do óleo básico e aditivos, a presença de elementos

não presentes no óleo lubrificante novo como: a fuligem e a tonalidade mais escura dos óleos usados.

A tabela 3 demonstra o valor da profundidade da penetração do laser nos óleos novos e usados no comprimento de onda de 830 nm de acordo com os dados da tabela 1 e da equação 9.

Tabela 3 – Penetração do laser nas amostras em $\lambda = 830$ nm.

PENETRAÇÃO DO LASER (cm)	
ÓLEOS NOVOS	
1A	Alta transmitância, meio transparente
2A	Alta transmitância, meio transparente
3A	Alta transmitância, meio transparente
5A	33,407
6A	33,407
7A	14,009
8A	Alta transmitância, meio transparente
9A	Alta transmitância, meio transparente
10A	144,765
ÓLEOS USADOS	
1B	1,046
2B	0,145
3B	0,308
5B	0,145
6B	0,523
7B	0,442
8B	0,206
9B	0,237
10B	0,145

Na tabela 1 estão os principais resultados de absorbância e transmitância, onde observou-se que os óleos novos 1A, 2A, 3A, 8A e 9A tiveram transmitância total com baixa absorbância, enquanto os óleos novos 5A, 6A e 10A apresentaram variação de 1 a 3%. Por outro lado, o óleo novo 7A não apresentou transmitância muito alta, cerca de 93%, tendo um valor quase 10% abaixo dos outros óleos.

Nos óleos usados não foram observados valores de transmitância elevado com exceção dos óleos 1B, 6B e 7B que apresentaram transmitância de 38, 14 e 10% respectivamente não sendo totalmente opacos. Os demais óleos apresentaram transmitância abaixo de 5%, em especial os óleos 10B, 5B e 2B que apresentaram absorbância máxima no comprimento de onda de 830 nm indicando meios de alta absorção.

Uma observação adicional seria que os óleos 2B e 10B, diferentes dos outros, tiveram pequenas variações de picos e vales no espectro Raman.

Quanto a tabela 3 foi verificado que o laser encontrou ótima penetração nos óleos novos enquanto nos óleos usados encontrou pouca penetração.

Dessa forma o óleo usado tem pouca penetração do laser, grande quantidade de elementos e grande capacidade de absorção, promovendo através da conversão interna e do processo de relaxação vibracional uma quantidade de luminescência proporcional ao valor absorvido, justificando a presença da grande quantidade de fluorescência que dificultou a aquisição de dados Raman dos óleos usados.

5.3 Correlação das amostras

Foi aplicada a técnica de análise dos componentes principais – PCA nos dados Raman dos óleos usados, visando reconhecimento de padrões e análise discriminante das amostras em grupos de acordo com suas semelhanças espectrais.

A primeira componente principal apresentou 78% da variação espectral e a segunda componente completou com 95% da variação. Enquanto que as outras componentes não foram consideradas, pois não possuem informação espectral relevante.

A figura 36 mostra a correlação da PC-1, primeira componente da técnica PCA aplicada aos dados retirados dos óleos usados pela espectroscopia Raman e a quilometragem rodada após a troca do óleo.

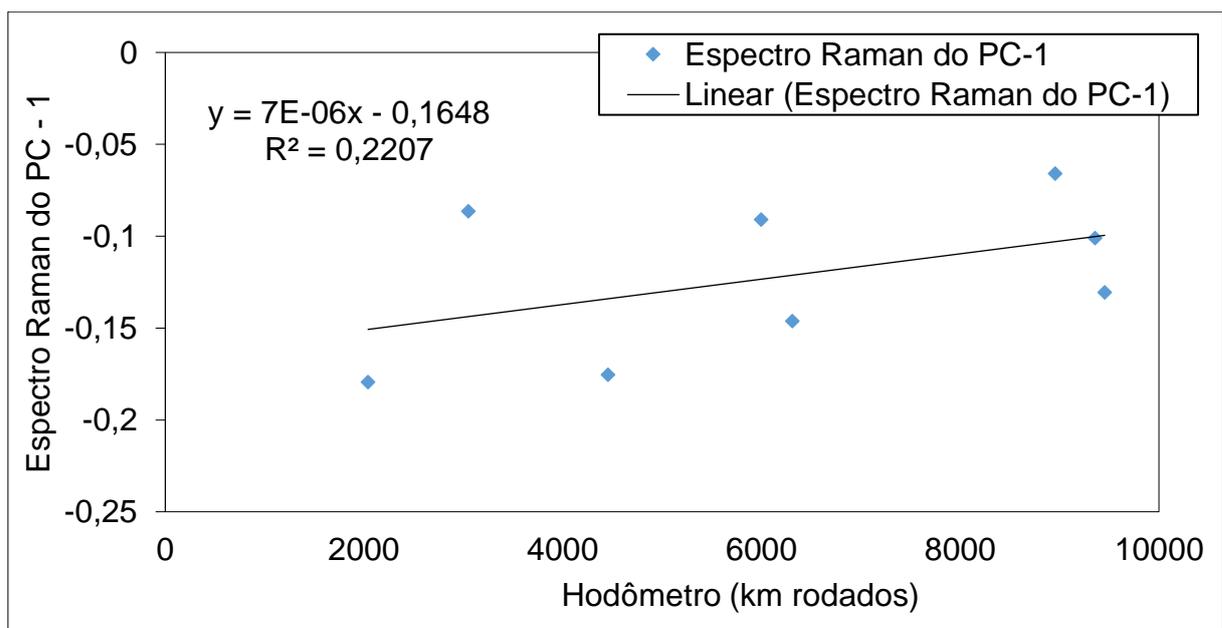


Figura 36 – Correlação do espectro Raman do PC-1 com a km rodados.

Foi efetuada a regressão linear para verificação da tendência e obtenção do coeficiente de correlação, e verificado um aumento de acordo com a quilometragem rodada, onde o R^2 foi igual a 0,2207 e a equação característica $y = -19,83 * \ln x + 176,82$.

A PC-1 representa aproximadamente 80% da tendência das amostras dos óleos usados. Apesar do R^2 não possuir um valor alto, ele demonstra como boa parte das amostras se comporta.

Observou-se também uma tendência crescente entre o óleo usado e a quilometragem rodada.

Na figura 37 é mostrada a correlação da PC-2, segunda componente PCA dos dados de óleos usados pela espectroscopia Raman e a quilometragem rodada.

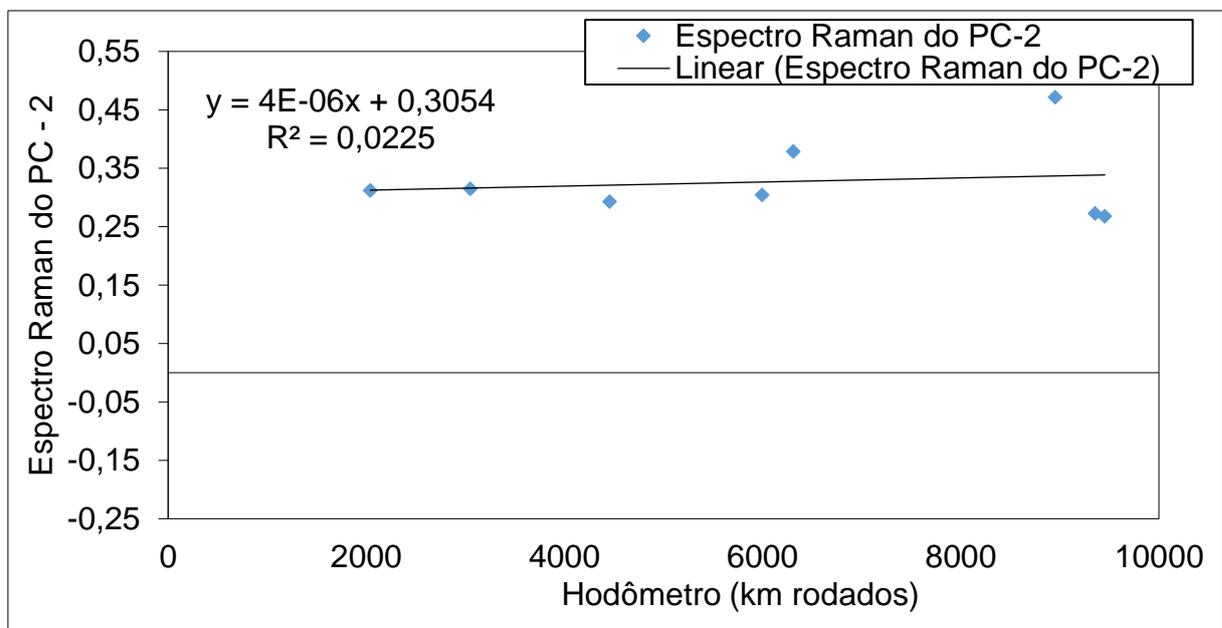


Figura 37 – Correlação do espectro Raman do PC-2 com a km rodados.

Através de regressão linear não foi verificado uma tendência na figura 37, sendo o R^2 igual a 0,0225 e a equação característica $y = 4 * 10^{-6}x + 0,3054$.

Observou-se também a ausência de correlação, não havendo variação do PC-2 em função da quilometragem.

A figura 38 apresenta a correlação dos dados de transmitância dos óleos usados e a quilometragem rodada no comprimento de onda 830 nm.

Através de regressão linear com escala logarítmica foi verificado uma tendência decrescente, onde o $R^2 = 0,5915$ e a equação característica $y = -19,83 * \ln x + 176,82$.

Foi observado também cada vez menos passagem da luz através do óleo lubrificante degradado de acordo com o aumento da quilometragem.

Utilizando como base a teoria de Beer-Lambert, foi possível perceber que à medida que aumentou a degradação do óleo lubrificante, ocorreu aumento da concentração de elementos na solução que absorvem a luz e não faziam parte do óleo novo de acordo com item 2.7, variando dessa forma a transmitância em relação inversa ao logaritmo da concentração.

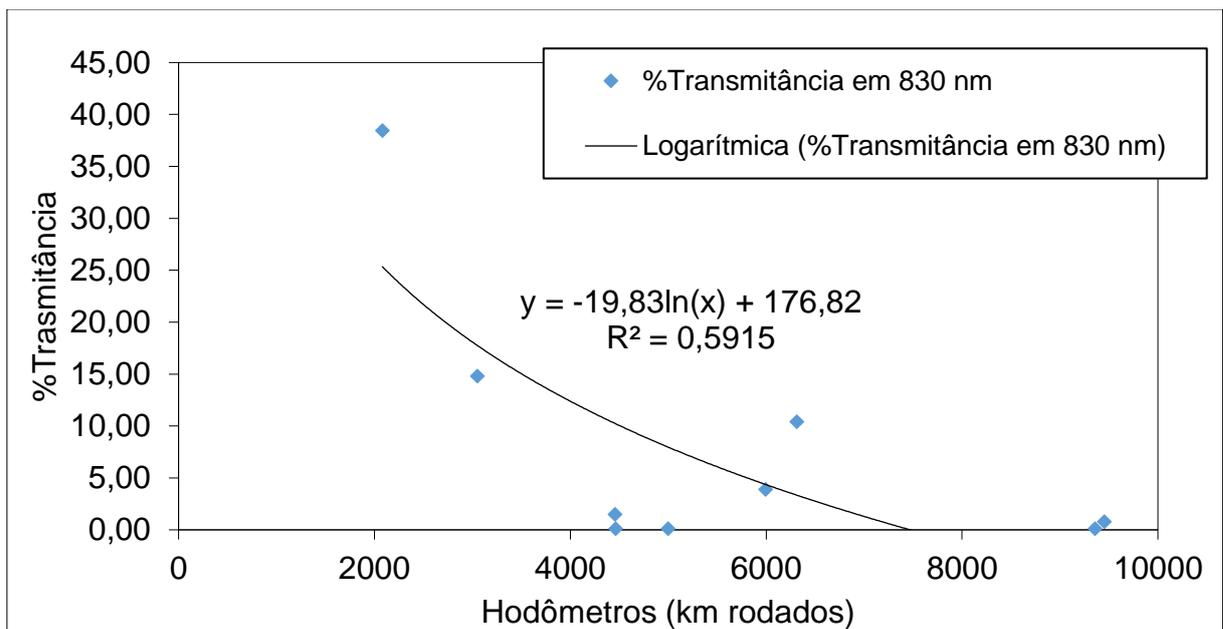


Figura 38 – Gráfico de transmitância por km rodados em 830 nm.

Uma interpretação possível dos dados seria dividi-lo em duas tendências conforme figura 39, onde a primeira tendência seria do intervalo de 440 a 5000 km rodados, com equação característica $y = -0,0131x + 61,08$ e $R^2 = 0,9184$, e a segunda tendência seria do intervalo de 5001 até 10000 km, com equação característica $y = -0,002x + 18,969$ e $R^2 = 0,6082$.

Na condição de duas tendências, o valor do R^2 aumentou, sugerindo dois comportamentos distintos e mais exatidão da tendência dos dados.

Foi verificado um decréscimo acentuado da transmitância até 5000 km, e este decréscimo é bastante suavizado depois de 5000 km.

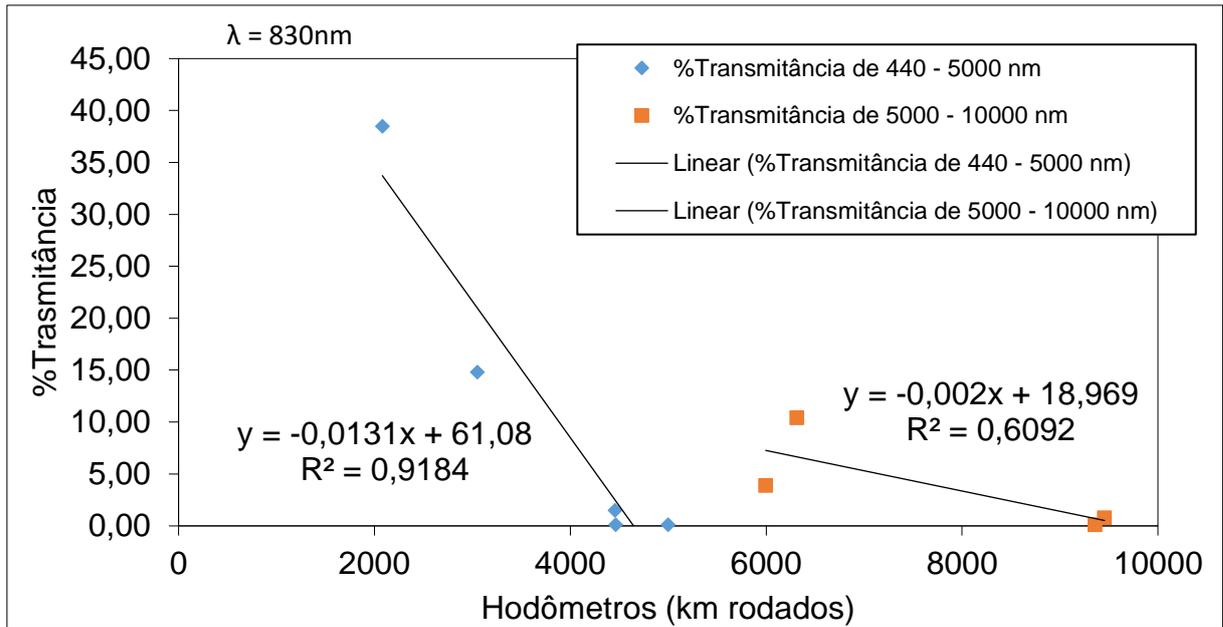


Figura 39 – Gráfico de transmitância por km rodados em 830 nm com 2 tendências.

Na figura 40 encontra-se a correlação dos dados de absorbância dos óleos usados e a quilometragem rodada no comprimento de onda 830 nm.

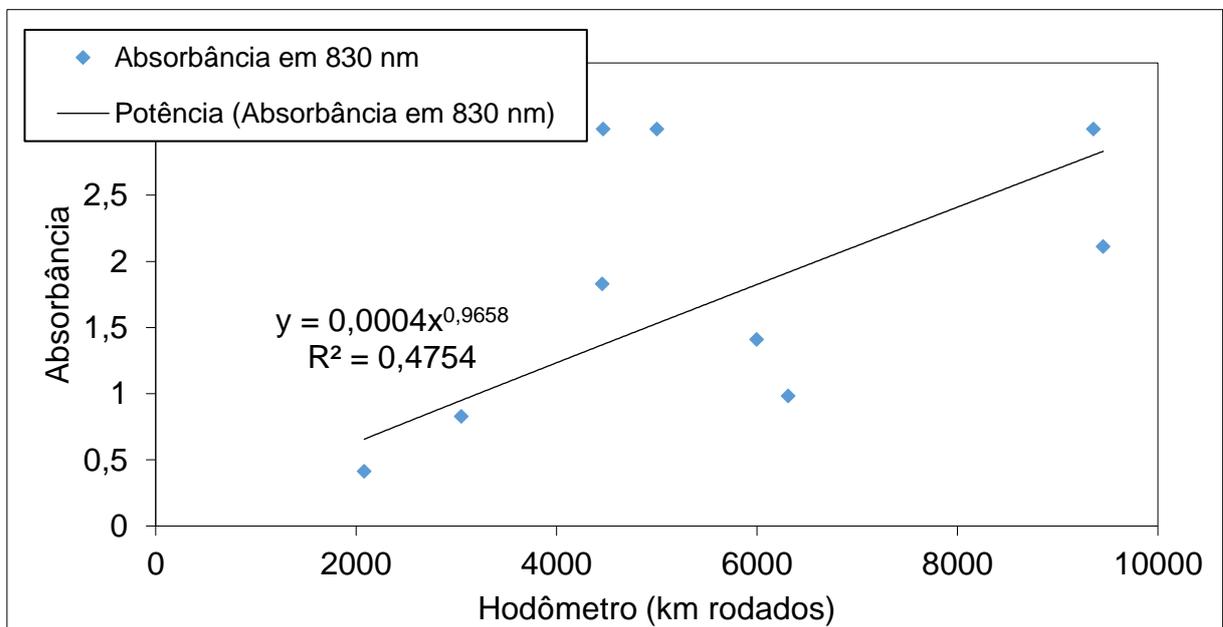


Figura 40 – Gráfico de absorbância por km rodado em 830 nm.

Através de regressão linear com escala de potência foi verificado uma tendência crescente, onde o R^2 foi de 0,4754 e a equação característica $y = 0,0004x^{0,9658}$.

Observou-se que o óleo usado absorveu mais luz com o aumento da quilometragem.

Uma interpretação possível dos dados seria dividi-lo em duas tendências conforme figura 41, onde a primeira tendência seria do intervalo de 440 a 5000km rodados com equação característica $y = 0,0009x - 1,6916$ e R^2 de 0,86 e a segunda tendência do intervalo de 5001 até 10000km com equação característica $y = 0,0004x - 1,2774$ e R^2 igual a 0,7487.

Dois comportamentos distintos foram apresentados com o aumento de R^2 , onde até 5000km houve um aumento acentuado da absorbância e depois de 5000km uma suavização deste aumento.

Verificou-se tanto no gráfico da transmitância quanto no de absorbância com duas tendências, que nos primeiros 5000km foi acrescentado uma quantidade de elementos que não pertenciam ao óleo novo de acordo com item 2.7, fazendo com que houvesse mais absorção da luz, e após esse período o processo foi continuado, porém com menos intensidade.

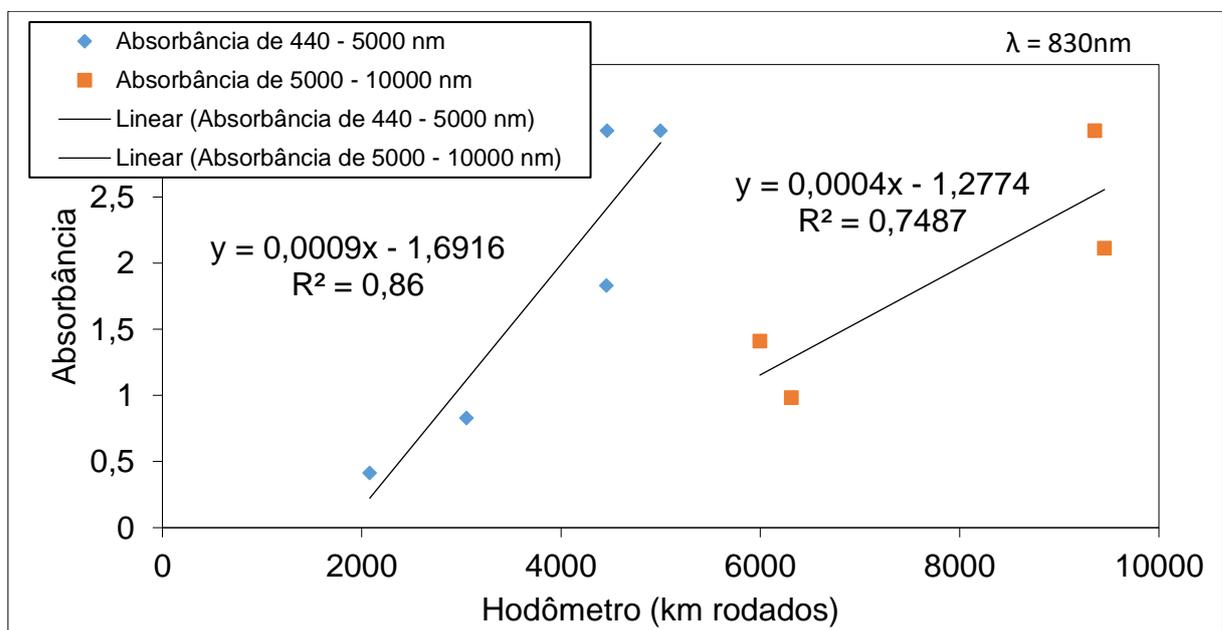


Figura 41 – Gráfico de absorbância por km rodados em 830 nm com 2 tendências.

As informações dos gráficos anteriores (PCA, transmitância e absorbância) sugeriram que, de acordo com o aumento da quilometragem, a PC-1 e a absorbância aumentaram, da mesma forma que a transmitância diminuiu.

Houve uma variação de 0,05 da correlação da PC-1 com a quilometragem, enquanto a transmitância teve 40% de variação e a absorbância utilizou toda a escala.

Dessa forma, foi possível uma melhor avaliação da condição do óleo através dos valores de absorbância e transmitância de forma a saber se ele está mais ou menos degradado.

Normalmente, o valor recomendado pelos fabricantes para a troca do óleo é de 5000km a 10000km dependendo do tipo de óleo.

Na tabela 4 encontra-se as equações de regressão dos dados de absorbância, transmitância, PC-1 e PC-2 no comprimento de onda de 830 nm com a estimativa da quilometragem rodada até 10000km.

A transmitância zerou a partir de 7500 km, demonstrando uma tendência de degradação do óleo até o limite da transmitância de acordo com os óleos analisados.

Tabela 4 – Relação km rodados absorbância, transmitância, PC-1 e PC-2.

x	$y=0,0004*x^{0,9658}$	$y=-19,83*\ln(x) + 176,82$	$y=0,0000069048*x - 0,16482$	$y=0,0000035097*x + 0,30538$
Km rodados	Absorbância	%Transmitância	PC-1	PC-2
500	0,162	53,584	-0,161	0,307
1000	0,316	39,839	-0,158	0,309
1500	0,467	31,799	-0,154	0,311
2000	0,617	26,094	-0,151	0,312
2500	0,765	21,669	-0,148	0,314
3000	0,913	18,054	-0,144	0,316
3500	1,059	14,997	-0,141	0,318
4000	1,205	12,349	-0,137	0,319
4500	1,350	10,013	-0,134	0,321
5000	1,495	7,924	-0,130	0,323
5500	1,639	6,034	-0,127	0,325
6000	1,782	4,309	-0,123	0,326
6500	1,926	2,721	-0,120	0,328
7000	2,069	1,252	-0,116	0,330
7500	2,211	0	-0,113	0,332
8000	2,353	0	-0,110	0,333
8500	2,495	0	-0,106	0,335
9000	2,637	0	-0,103	0,337
9500	2,778	0	-0,099	0,339
10000	2,919	0	-0,096	0,340

A tabela 5 se refere aos dados dos gráficos 39 e 41 com duas tendências, sendo que a transmitância 1 e a absorbância 1 são referentes a quilometragem de 0

a 5000km e a transmitância 2 e a absorbância 2 aos dados de 5001km até 10000km com comprimento de onda de 830 nm.

Tabela 5 – Relação km rodados absorbância, transmitância, PC-1 e PC-2.

x	$y=-0,0131x + 61,08$	$y=-0,002x + 18,969$	$y=0,0009x - 1,6916$	$y=0,0004x - 1,2774$
Km rodados	%Transmitância 1	%Transmitância 2	Absorbância 1	Absorbância 2
500	54,53	-	0	-
1000	47,98	-	0	-
1500	41,43	-	0	-
2000	34,88	-	0,1084	-
2500	28,33	-	0,5584	-
3000	21,78	-	1,0084	-
3500	15,23	-	1,4584	-
4000	8,68	-	1,9084	-
4500	2,13	-	2,3584	-
5000	0	-	2,8084	-
5500	-	7,969	-	0,9226
6000	-	6,969	-	1,1226
6500	-	5,969	-	1,3226
7000	-	4,969	-	1,5226
7500	-	3,969	-	1,7226
8000	-	2,969	-	1,9226
8500	-	1,969	-	2,1226
9000	-	0,969	-	2,3226
9500	-	0	-	2,5226
10000	-	0	-	2,7226

Os óleos 1B, 6B, 9B, 10B são sintéticos e o óleo 2B semissintético e fazem parte da primeira tendência do gráfico de transmitância com quilometragem entre 2000km e 4500km.

Já os óleos 3B, 7B, 5B são sintéticos e o óleo 8B semissintético fazendo parte da segunda tendência do gráfico de transmitância com quilometragem entre 5000km e 9500km.

Observou-se que a transmitância zerou em 5000km e a partir de 9500 km, o que permitiu perceber que existem comportamentos de degradação diferentes nos óleos analisados.

Uma possível interpretação dos dados de 1 e 2 tendências seria usar a transmitância e absorbância para verificar a necessidade da troca do óleo, mas para tal seria necessário coletar e fazer testes em um mesmo óleo em quilometragens diferentes de modo a verificar a degradação do óleo em cada quilometragem, até que

o óleo perdesse as propriedades adequadas para lubrificação. Nessas condições seria verificado a transmitância e absorbância, visando ter um valor como sugestão para a troca do óleo.

Este procedimento deveria ser executado e analisado em diferentes tipos de óleo, fazendo uma comparação entre eles de modo a verificar o comportamento e tendência da degradação dos óleos de forma a criar padrões. Com isso, seria possível verificar a condição da degradação do óleo em uma amostra qualquer.

Outra interpretação, seria uma pré análise do óleo quanto a quantidade de fuligem de modo antecipar a identificação de desgaste em partes do motor de acordo com o quadro 6. Nestas condições, poderia encaminhar para testes mais específicos como ferrografia.

Ambas interpretações podem se transformar em um produto de uso comum em postos de gasolina, oficinas de manutenção, empresas, concessionárias ou até por um consumidor final, onde seria aplicado uma sonda ou sensor no cárter do motor de forma a alcançar o óleo e medi-lo de forma rápida, prática e em qualquer lugar a condição da degradação do óleo, gerando economia para o consumidor final através de menos manutenções, menos paradas, maior eficiência e menos gastos com peças.

Para as concessionárias e empresas seria possível também a aplicação de tecnologia e automação de forma a criar um sistema de sensoriamento fixo no cárter, ou em alguma parte do motor onde ocorra o escoamento do óleo, para testes automáticos do computador de bordo do veículo, onde após a verificação acionasse um alarme no painel, caso o motorista necessite trocar o óleo.

Uma última interpretação, seria a aplicação deste conhecimento em outros veículos ou equipamentos.

Capítulo 6

CONCLUSÃO

Através do estudo do tema, e baseado nas amostras coletadas em campo, somado da aplicação das técnicas de espectroscopia Raman, de Absorbância e de Transmitância, ao pré-processamento dos dados por meio de regressão linear e filtragem e ao processamento dos dados por meio de análise multidimensional foi possível verificar e validar a correlação tanto da absorvância quanto da transmitância com a quantidade de quilômetros rodados, e a correlação do componente principal 1 (PC-1) do espectro Raman dos óleos usados com a quilometragem rodada.

Isso sugere que de acordo com a quilometragem rodada existe alteração do óleo de maneira que poderia ser previsto o tempo de uso para uma eventual troca, visando a preservação do equipamento ou máquina e a redução de seus custos e paradas.

Também foi possível verificar a degradação direta do óleo tanto por meio da medição de sua absorvância e transmitância quanto através do levantamento de padrões operacionais de degradação do óleo lubrificante automotivo por tipo, condição, ano de fabricação do veículo, tipo de óleo, por usuários, por localidade, por tipos ou condições das vias e por condições atmosféricas. Sendo possível criar um controle de qualidade específico, usando como referência a quilometragem rodada após a troca do óleo ou o valor de absorvância e transmitância medidos do óleo.

Para esta finalidade a técnica Raman com comprimento de onda de 830 nm apresentou grande potencial para medição de óleos lubrificantes novos, porém limitações quanto a medição de óleos lubrificantes usados devido à alta fluorescência presente.

Em contrapartida a técnica de absorvância e transmitância se apresentou como ferramenta de análise quantitativa e instantânea, sendo promissora quanto a confiabilidade e praticidade para avaliar a deterioração do óleo lubrificante automotivo de forma não destrutiva, apresentando resultados em poucos minutos independente do tempo de uso, quilometragem rodada ou condições a que ele tenha sido exposto.

6.1 Trabalhos futuros

Neste estudo foi verificado e validado a relação do óleo lubrificante automotivo degradado e a quilometragem rodada pelo veículo, utilizando diferentes óleos, motores, quilometragens, condições, marcas, tecnologias e ano de fabricação dos veículos.

A primeira sugestão para complemento do estudo seria efetuar testes com amostras de um mesmo tipo de óleo, seja ele mineral, semissintético, sintético ou diesel em quilometragens diferentes, analisando a degradação do óleo lubrificante de forma mais detalhada em cada caso.

Uma segunda sugestão seria após a análise de vários tipos de óleo configurar equipamento portátil de absorbância ou transmitância já existente no mercado, com os parâmetros analisados, de forma a efetuar testes de medição em estabelecimentos como posto de gasolina, centros automotivos, oficinas, concessionárias e afins de modo a otimizar o processo de identificação da degradação do óleo independente de quilometragem específica ou de período de troca estimado, e compara-lo com testes de laboratório com amostras dos mesmos óleos medidos.

Uma terceira sugestão seria o uso do método de avaliação espectral Raman com fontes de luz excitantes de comprimentos de onda superiores (por exemplo, $\lambda = 1064$ nm), sendo que nesses comprimentos de onda, os níveis de fluorescência diminuem significativamente permitindo uma melhor observação dos modos de vibração das amostras analisadas.

Uma quarta sugestão seria um controle de qualidade do uso do óleo de acordo com a tempo de uso, e a criação de padrões operacionais para desenvolvimento de programas preventivos em empresas.

Uma quinta sugestão seria efetuar testes em amostras aleatórias para verificar se o óleo está deteriorado.

REFERÊNCIAS

- ABNT** NBR 10004 [Online]. - 2004. - 13 de ABRIL de 2017. - <http://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=936>.
- ALVES L. F. N.** Determinação de metais em óleos lubrificantes utilizando a técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser. - São Paulo : IPEN, 2016.
- ANP** [Online]. - 2017. - 20 de 03 de 2017. - <http://www.anp.gov.br/wwwanp/petroleo-e-derivados2/petroleo>.
- ANP** ANP eleva nível de desempenho mínimo dos lubrificantes [Online] // ANP. - 02 de 01 de 2017. - 06 de 04 de 2017. - <http://www.anp.gov.br/wwwanp/noticias/3510-anp-eleva-nivel-de-desempenho-minimo-dos-lubrificantes>.
- ANP** Consulta prévia para revisão das Portarias ANP nº 129/99 e 130/99 [Online]. - 2015. - 26 de 03 de 2017. - <http://www.anp.gov.br/wwwanp/consultas-audiencias-publicas/concluidas/3182-consulta-previa-para-revisao-das-portarias-anp-n-129-99-e-130-99>.
- API** CATEGORIAS DE ÓLEO [Online]. - 2017. - 27 de 03 de 2017. - http://www.api.org/products-and-services/engine-oil/eolcs-categories-and-documents/oil-categories#tab_gasoline.
- APROMAC** Gerenciamento de óleo lubrificante usado [Online]. - 2011. - 13 de 04 de 2017. - <http://www.web-resol.org/site/ongs2.php?id=2670>.
- ATKINS P. e PAULA J.** Físico Química [Livro]. - Rio de Janeiro : LTC, 2008. - 8.
- BAETEN V. [et al.]** Detection of virgin olive oil adulteration by Fourier transform Raman spectroscopy. J. Agric. Food Chem. 1996, 44, 2225–2230. [Livro]. - [s.l.] : Food Chem, 1996.
- BAETEN V. [et al.]** Oil and fat classification by FT-Raman spectroscopy, 46, 2638–2646 [Livro]. - [s.l.] : J. Agric. Food Chem., 1998.
- BAYLEY G. F e HORVAT R. J.** Raman spectroscopic analysis of the cis/trans Isomer composition of edible vegetable oils. J. Am. Chem. Soc. 1972, 94, 494-498 [Livro]. - [s.l.] : Oil Chem. Soc, 1972.
- BELLAMY L.** The infra-red spectra of complex molecules [Livro]. - New York : Chapman and Hal, 1975. - Vols. 1, 3ª edição.
- BEN** Balanço Energético Nacional [Online]. - 2016. - 2017 de 03 de 26. - <https://ben.epe.gov.br/>.
- BRANDÃO M. L.** Discussão sobre métodos para identificação de locais críticos em acidentes de trânsito no Brasil. [Online] // Sinal de trânsito. - 2007. - 22 de 03 de 2017. - http://www.sinaldetransito.com.br/artigos/identificacao_de_locais_criticos_de_acident

es.pdf. - Monografia de especialização, Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas.

CAINES A. J., F. HAYCOCK R. e HILLIER J. E. Automotive Lubricants Reference Book [Livro]. - Warrendale, PA - USA : Professional Engineering Publishing & SAE International, 2004.

CANCHUMANI G. A. L. Tese de Doutorado // Óleos Lubrificantes Usados: um Estudo de Caso de Avaliação de Ciclo de Vida do Sistema de Rerrefino no Brasil. - Rio de Janeiro : UFRJ / COPPE / Programa de Planejamento Energético, 2013., 03 de 2013. - p. 38.

CERQUEIRA C. P. Estudo do reaproveitamento energético de óleos lubrificantes usados. - Salvador : Universidade Salvador- UNIFACS, 15 de 04 de 2004. - Mestrado em Regulação da Indústria de Energia, 2007. - CCD: 665.5385.

CHIMENTI R. V. Laser Focus World [Online]. - 2017. - 11 de 05 de 2017. - <http://www.laserfocusworld.com/articles/print/volume-53/issue-01/features/spectrometers-excitation-source-parameters-dictate-raman-spectroscopy-outcomes.html>.

CNP Atualidades [Livro]. - [s.l.] : Conselho Nacional do Brasil - CNP, 1981. - Edições 73-78 : p. 121 e 122.

COELHO P. REFINO DO PETRÓLEO [Online]. - 2012. - 03 de 04 de 2017. - <http://www.engquimicasantosp.com.br/2012/08/refino-do-petroleo.html>.

CONAMA RESOLUÇÃO N o 362, DE 23 DE JUNHO DE 2005 [Online]. - 2005. - 13 de 04 de 2017. - <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res36205.xml>.

CONTESINI L. Partes de um motor [Arte]. - [s.l.] : Flatout.

CUNHA R. C. Análise do estado de conservação de um redutor de velocidade através da técnica de partículas de desgaste no óleo lubrificante auxiliada pela análise de vibrações.. - Ilha Solteira : Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, 2010.

DA SILVA D. Q. e PACHECO M. T. T. Ajuste da ordem de um polinômio como pré-requisito para remoção da fluorescência de uma amostra de hemoglobina obtida pela técnica Raman Dispersiva [Periódico]. - Santos : UNISANTA, 2016. - 5° ENCONTRO NACIONAL DE PÓS-GRADUAÇÃO - ENPG : Vol. 5.

DATASUS DATASUS [Online] // <http://tabnet.datasus.gov.br>. - SUS, 29 de 04 de 2016. - 11 de 07 de 2017. - <http://tabnet.datasus.gov.br/cgi/deftohtm.exe?sih/cnv/fruf.def>.

DE MENDONÇA P. E. M. F. O laser na Biologia [Periódico]. - Pirassununga, SP : Revista Brasileira de Ensino de Física, 1998. - Janeiro : Vol. 20.

DECHILE Dicionário Etimologias [Online]. - 2017. - 10 de 05 de 2017. - <http://etimologias.dechile.net/>.

DENATRAN Frota de Veículos [Online]. - DENATRAN, 16 de 05 de 2016. - 20 de 03 de 2017. - <http://www.denatran.gov.br/index.php/estatistica/237-frota-veiculos>.

DOU Resolução nº 669 de 17/02/2017 [Online] = Especificações dos óleos básicos. - ANP, 17 de 02 de 2017. - 06 de 04 de 2017. - https://www.diariodasleis.com.br/legislacao/federal/exibe_artigo.php?ifl=235525. - D.O.U., Seção 1, p. 14-16, segunda-feira, 20 de fevereiro de 2017.

DPVAT Boletim Estatístico [Online] // seguradoralider.com.br. - DPVAT, 1 de 1 de 2017. - 11 de 07 de 2017. - <https://www.seguradoralider.com.br/Centro-de-Dados-e-Estatisticas/Boletim-Estatistico>.

HOLLER F. J. Principios de análise instrumental [Livro]. - Porto Alegre : Bookman, 2009. - 6ª.

IBGE Projeção da população [Online]. - IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2017. - 20 de 03 de 2017. - <http://www.ibge.gov.br/apps/populacao/projecao/>.

LOPES E. H. O. DEGRADAÇÃO TERMO-OXIDATIVA DE ÓLEOS LUBRIFICANTES [Online] / ed. GRANDE UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA. - 2007. - 17 de 04 de 2017. - <http://www.dominiopublico.gov.br/download/texto/cp044364.pdf>.

LOPES R. E. C., P. SANTOS I. e L. FELIPE F. Aplicação da Análise por Componentes Principais (PCA) na identificação de marcas de canetas esferográficas – uma introdução à quimiometria [Periódico]. - Brasília - D.F. - Brasil : Instituto de Química da Universidade de Brasília (IQ/UnB), 2010. - XV.

LUBNET Óleos básicos [Online]. - 2008. - 03 de 04 de 2017. - <http://lubnet.blogspot.com.br/p/arquivos.html>.

LWART Rerrefino tecnologia e inovacao [Online]. - 2013. - 06 de 04 de 2017. - http://www.lwarcel.com.br/site/content/lubrificantes/rerrefino_tecnologia_e_inovacao.asp.

MAIA J. C. C. Monitoramento de Lubrificantes Através de Reações de Oxidação. - Natal : UFRN - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 01 de Março de 2009. - Momografia.

MENEZES P. [et al.] Tribology for Scientists and Engineers: From basics to advanced concepts [Livro]. - New York : Springer Science+Business Media, 2013.

MICHAELIS Dicionário [Online]. - Editora Melhoramentos Ltda, 14 de 03 de 2017. - 14 de 03 de 2017. - <http://michaelis.uol.com.br/busca?r=0&f=0&t=0&palavra=laser>.

MME Balanço Energético Nacional [Online]. - EPE, 2016. - 20 de 03 de 2017. - http://www.mme.gov.br/web/guest/publicacoes-e-indicadores/balanco-energetico-nacional?_20_folderId=1143891&_20_displayStyle=descriptive&_20_viewEntries=1&_20_viewFolders=1&_20_struts_action=%2Fdocument_library%2Fview&_20_action=browseFolder&_20_entryEnd=2.

- MME** Legislação ANP [Online]. - 2016. - 13 de 04 de 2017. - <http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=anp:10.1048/enu>.
- NIU Tanya** Focus on O&M [Online] // Powermag. - Powermag, 15 de 06 de 2007. - 01 de 07 de 2017. - <http://www.powermag.com/focus-on-om-june-2007/?pagenum=4>.
- NOBEL Foundation** Sir Chandrasekhara Venkata Raman - Biographical [Online] // Nobelprize.org / ed. Lundqvist Stig. - The Nobel Foundation, 2014. - 04 de 07 de 2017. - http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1930/raman-bio.html.
- PACHECCO M. T. T. e MOREIRA L. M. M.** Raman Spectroscopy: New Perspectives for Its Clinical Application in Diagnosis [Periódico]. - São José dos Campos : Photomedicine and Laser Surgery, 2013. - Outubro : Vol. 31.
- PEREIRA F. M. M.** STUDO DA DEGRADAÇÃO DO ÓLEO LUBRIFICANTE EM MOTORES. - Curitiba : UTFPR - UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ, 2015. - Dissertação.
- PETROBRAS** Óleos Básicos [Online]. - 2017. - 03 de 04 de 2017. - <http://www.petrobras.com.br/pt/produtos-e-servicos/produtos/industriais/oleo-basico/>.
- PICO Y.** Chemical Analysis of Food: Techniques and Applications, First edition. 45-68 [Livro]. - [s.l.] : Elsevier Editora Ltda, 2012.
- PMQL** Boletim de Monitoramento de Lubrificantes [Online]. - ANP, 01 de 12 de 2016. - 26 de 03 de 2017. - <http://www.anp.gov.br/wwwanp/publicacoes/boletins-anp/2387-pml-boletim-de-monitoramento-de-lubrificantes>.
- RESENDE R. R., SOCCOL C. R. e FRANÇA L. R.** BIOTECNOLOGIA APLICADA À AGRO&INDÚSTRIA. FUNDAMENTOS E APLICAÇÕES [Livro]. - São Paulo : Edgard Blücher Ltda, 2009. - Vol. 4.
- ROBINSON N.** Monitoring Oil Degradation With Infrared Spectroscopy [Periódico]. - Croydon : Wearcheck Division of Set Point Technology, 2000. - Technical Bulletin 18 .
- SANTANA G. P.** Info Escola [Online]. - 2008. - 11 de 05 de 2017. - http://portaldoprofessor.mec.gov.br/storage/recursos/10951/TesteDeChama/Teste_de_Chama.html.
- SIMEPETRO** Produção de Lubrificantes na REDUC - Simepetro [Online]. - 2011. - 03 de 04 de 2017. - https://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=6&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwipw5LTxlnTAhUMfpAKHWgvDpsQFggyMAU&url=http%3A%2F%2Fwww.simepetro.com.br%2Fwp-content%2Fuploads%2FPalestra-Petrobras.pdf&usq=AFQjCNEPVXCYHPWX_MZdvJGRRyes5ha9hg&bvm.
- TEIXEIRA R. M.** Avaliação de óleos básicos [Periódico] // Lubes em Foco. - [s.l.] : Lubes em Foco, p.16-21, 2013. - 34 : Vol. ano VI. - p. 16.

TEXACO Fundamentos de Lubrificação [Online]. - 2005. - 04 de 04 de 2017. - <https://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwjw9lbRrozTAhWKF5AKHYsrCHoQFggaMAA&url=http%3A%2F%2Fwww.4x4brasil.com.br%2Fforum%2Fattachments%2Ffrota-4x4-brasil%2F298945d1309044344-engesa-fii-o-fuzileiro-fundam.>

TORBACKE M., RUDOLPHI A. K. e E. KASSFELDT Lubricants: Introduction To Properties [Livro]. - New Delhi, India : John Wiley & Sons Ltd, 2014. - Vol. 1.

TOTACHI Passenger Car Motor Oil Part I - Type of Motor Oils [Online]. - 2017. - 03 de 04 de 2017. - http://www.totachi.com/media/news/passenger_car_motor_oil_part_i_type_of_motor_oils/.

TOTTEN G. E. Fuels and lubricants handbook _ technology, properties, performance, and testing [Livro]. - [s.l.] : ASTM Manual series, 2003.

UNICAMP Apostila didática da disciplina QA 581. - Campinas : [s.n.], 2010.

UNICAMP Conceitos básicos [Online] // lfi.unicamp. - Enciclopédia digital da Folha, 2017. - 04 de 07 de 2017. - <http://sites.ifi.unicamp.br/laboptica/lab-ensino-2/conceitos-basicos/>.

WILEY John & Sons Introduction to Properties and Performance [Livro]. - [s.l.] : Wiley, 2014. - p. 48. - ISBN - 9781 118799741.

ZAMBONI G. E Óleos básicos [Periódico] // Lube em foco. - 2008. - 5 : Vol. 1. - pp. 12-19.

ZMOZINSKI A. V. Desenvolvimento de método para determinação de cálcio, magnésio e zinco em amostras de óleo lubrificante por espectroscopia de absorção atômica com chama. - Porto Alegre : Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.