

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

**DOUGLAS DE JESUS PASSONI**

**ANÁLISE DE ÓLEOS LUBRIFICANTES UTILIZANDO DADOS DO ESPECTRO  
RAMAN**

**SANTOS/SP**

**2017**

**DOUGLAS DE JESUS PASSONI**

**ANÁLISE DE ÓLEOS LUBRIFICANTES UTILIZANDO DADOS DO ESPECTRO  
RAMAN**

Dissertação apresentada a Universidade Santa Cecília como parte dos requisitos para obtenção do 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 da 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.

PASSONI, Douglas de Jesus.

Análise de óleos lubrificantes utilizando dados do espectro Raman / Douglas de Jesus Passoni. - 2017.

64 p.

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. Raman. 2. Lubrificante. 3. Espectroscopia. 4. Viscosidade. 5. SAE. 6. API

I. PACHECO, Marcos Tadeu Tavares. II. SILVEIRA Jr., Landulfo. III. Análise de óleos lubrificantes utilizando dados do espectro Raman.

CDD:

## DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho aos meus filhos, pois espero deixar filhos melhores para o mundo.*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, que sem Ele não somos e não podemos nada.

Ao Prof. Dr. Marcos Tadeu Tavares Pacheco, pela orientação da dissertação, que com sua visão aportou sugestões significativas para a conclusão deste trabalho.

Ao amigo e Prof. Dr. Landulfo Silveira Junior, pela coorientação da dissertação, pois sem o acompanhamento de perto e postura de fazer acontecer, aliado ao extenso conhecimento científico, eu não conseguiria obter sucesso.

Aos amigos que tenho há muitos anos que com suas palavras de incentivo me colocaram neste caminho.

Ao meu pai, que perdi recentemente, na memória dele por ter me ensinado a ser uma pessoa ética.

À minha esposa que pacientemente soube entender o tempo que necessitei para desenvolver este trabalho.

À empresa LUBRIN que gentilmente realizou os experimentos pela técnica RDE nas amostras de óleos lubrificantes.

À empresa Biwako Peças e Acessórios Ltda. que gentilmente cedeu as amostras dos óleos lubrificantes para realizar os experimentos.

*Felicidade é a certeza de que a nossa  
vida não está se passando inutilmente.  
(Érico Veríssimo)*

## RESUMO

Avanços têm sido conseguidos para estabelecer critérios e métodos de controle de qualidade que não interfiram nos processos produtivos de bens e produtos. Em um momento em que as empresas buscam processos de produção com foco em sustentabilidade, é igualmente importante desenvolver métodos de controle de qualidade que não utilizem recursos naturais ou produtos/reagentes que possuam descarte difícil e riscos ao operador. Estas ações trazem benefícios ambientais e econômicos. A técnica de espectroscopia Raman surge como uma ferramenta importante no controle de qualidade, pois atende a diversos destes requisitos. O uso da técnica Raman demonstrou que pode realizar ensaios em amostras de óleos lubrificantes de maneira não destrutiva e sem necessidade de preparação prévia das mesmas substituindo usuais ensaios onerosos e complexos. A técnica Raman aplicada à identificação das diferenças espectrais, encontradas nos óleos lubrificantes automotivos decorrentes das diferentes especificações SAE, demonstrou ser um importante método de identificação de desvios nos requisitos técnicos estabelecidos pelas agências e entidades reguladoras. Os resultados obtidos são promissores quando comparados aos métodos atuais de controle de qualidade aplicados pelo mercado consumidor.

**Palavras-chave:** Espectroscopia Raman. Lubrificante. Viscosidade. SAE. API.

## ABSTRACT

Advances have been achieved in establishing criteria and quality control methods that do not interfere in the production processes of goods and products, when it submitted to quality control processes. In a time when companies seek production processes with a focus on sustainability, it is equally important to develop quality control methods that do not use natural resources or products / reagents which are difficult disposal and risks to the operator. These actions bring environmental and economic benefits. The Raman spectroscopy technique emerges as an important tool in quality control as it meets many of these requirements. The use of the Raman technique has demonstrated that is possible to make analyses non-destructive in lubricating oils and without previous preparation of the same, replacing traditional expensive and complex tests. The Raman technique applied to the identification of spectral differences, seek in automotive lubricating oils resulting from the different SAE specifications, has proven to be an important method of identifying deviations in the technical requirements established by regulatory agencies and entities. The results obtained are promising when compared to the current methods of quality control applied by the consumer market.

**Keywords:** Raman Spectroscopy. Lubricant. Viscosity. SAE. API.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Principais componentes de um motor. ....	16
Figura 2. Esquema de lubrificação dos motores.....	16
Figura 3. Motor automotivo com óleo lubrificante inadequado. ....	17
Figura 4. Cadeia de valor dos óleos lubrificantes. ....	18
Figura 5. Distribuição dos produtores autorizados por estado brasileiro. ....	21
Figura 6. Cadastro dos tipos de óleos lubrificantes no Brasil. ....	21
Figura 7. Não conformidade de qualidade. ....	23
Figura 8. Gradiente de temperatura com base na especificação SAE.....	24
Figura 9. Curva de temperatura x viscosidade. ....	25
Figura 10. Fluxo geral do rerrefino .....	31
Figura 11. Decomposição em componentes principais por PCA .....	35
Figura 12. Porta amostras com furos $\varnothing$ de 6mm e 3mm de profundidade.....	40
Figura 13. a) Posição do porta amostras em relação ao “Raman probe”. b) Posição da sonda Raman em relação à amostra. ....	40
Figura 14. a) Diagrama de blocos. b) Imagem do sistema.....	41
Figura 15. Espectros Raman médios dos óleos utilizados no estudo.....	43
Figura 16. Espectros Raman médios dos óleos separados em função do tipo (mineral, semi-sintético e sintético).....	45
Figura 17. Espectros Raman médios das amostras de óleos de diferentes especificações SAE.....	46
Figura 18. Loadings dos componentes principais PC1 a PC6 com os picos indicando as diferenças espectrais entre os óleos lubrificantes com diferentes especificações SAE.....	47
Figura 19. Escores (componentes principais) PC1 a PC6, representando a intensidade de cada loading em cada grupo. ....	48
Figura 20. Plotagem dos escores da PCA a partir dos tipos (mineral, semi-sintético e sintético) visando a discriminação dos óleos lubrificantes. ....	49
Figura 21. Escores (componentes principais) PC1 a PC6 dos grupos separados em função das especificações SAE (5W, 10W, 15W e 20W). ....	50
Figura 22. Discriminação dos óleos lubrificantes utilizando os escores da PCA a partir das especificações SAE (5W, 10W, 15W e 20W). ....	51

<b>Figura 23. Escores (componentes principais) PC1 a PC6 dos grupos separados em função das especificações SAE (W50, W40, W30 e W20).</b> .....	52
<b>Figura 24. Discriminação dos óleos lubrificantes utilizando os escores da PCA a partir das especificações SAE (W50, W40, W30 e W20).</b> .....	53
<b>Figura 25. a) percorridos 222 km. b) sem uso, c) percorridos 10.000 km.</b> .....	54
<b>Figura 26. Espectros Raman de duas amostras de óleo 5W40</b> .....	54

## LISTA DE TABELAS E QUADROS

<b>Tabela 1. Tabela de óleos básicos (primeiro refino) .....</b>	<b>19</b>
<b>Tabela 2. Tabela de óleos básicos minerais. ....</b>	<b>20</b>
<b>Tabela 3. Características dos óleos SAE .....</b>	<b>26</b>
<b>Tabela 4. Categorias dos óleos segundo API. ....</b>	<b>28</b>
<b>Tabela 5. Amostras ensaiadas pela espectroscopia RAMAN.....</b>	<b>38</b>
<b>Tabela 6. Amostras ensaiadas pela espectrometria RDE. ....</b>	<b>39</b>
<b>Tabela 7. Erros com base nas diversas funções.....</b>	<b>55</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS

1 centistoke	- 1/100 stoke 1 cP = 1 mPa.s 1 cSt = 1mm <sup>2</sup> /s
ANP	- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
API	- American Petroleum Institute
ASTM	- Sociedade Americana de Testes e Materiais (American Society for Testing and Materials)
Centipoise	- centistokes x densidade do produto a 15,5/15,2°C
CPT	- Centro de Pesquisas e Análises Tecnológicas
DOU	- Diário Oficial da União
GLP	- Gás Liquefeito de Petróleo
MAHALANOBIS	- Medida de distância baseada em correlação de dados
NBR	- Normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas
NH	- Óleo naftênico hidrogenado
OLUC	- Óleo lubrificante usado ou contaminado
PBS	- Óleo parafínico bright stock
PCA	- Principal Component Analysis
PCL	- Óleo parafínico cilíndrico
PMQL	- Programa de Monitoramento da Qualidade dos Lubrificantes
PNL	- Óleo parafínico neutro leve
PNM	- Óleo parafínico neutro médio
PNP	- Óleo parafínico neutro pesado
PSP	- Óleo parafínico spindle pesado
PTL	- Óleo parafínico turbina leve
PTP	- Óleo parafínico turbina pesado
RDE	- Eletrodo de disco rotativo (Rotating Disc Electrode)
RMSEcv	- Root Mean Square Error of Cross-Validation
SAE	- Society of Automotive Engineers
SGQ	- Sistema de Gestão da Qualidade
SINDICOM	- Sindicato Nacional das Empresas Distribuidoras de Combustíveis e Lubrificantes
SPINDLE	- Tipo de óleo básico produzido por destilação a vácuo

## LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

mPa	-	Megapascal
Ø	-	Diâmetro
°C	-	Grau Celsius
s	-	Segundos

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	13
1.1	Origens.....	13
1.2	Petróleo.....	14
1.3	O óleo lubrificante .....	15
1.4	Cadeia de valor dos óleos lubrificantes.....	17
1.4.1	Elo 1 – Produção dos óleos básicos.....	18
1.4.2	Elo 2 – Aditivação .....	18
1.4.3	Elo 3 – Formulação dos lubrificantes.....	18
1.4.4	Elo 4 - Consumo .....	18
1.5	Normatização .....	19
1.6	Especificação dos óleos lubrificantes.....	23
1.6.1	Viscosidade .....	23
1.6.2	Parâmetros SAE .....	25
1.6.3	Classificação API.....	26
1.7	Aditivos.....	28
1.8	Controle da qualidade .....	29
1.8.1	O rerrefino.....	30
1.9	Meio ambiente.....	31
1.10	Espectroscopia .....	32
1.10.1	Histórico .....	33
1.10.2	Espectroscopia Raman .....	33
1.10.3	Elemento carbono .....	34
1.11	Análise dos componentes principais - PCA .....	35
2	OBJETIVO .....	37
3	MATERIAIS E MÉTODOS .....	38

3.1	Amostras para o experimento – padrões SAE .....	38
3.2	Amostras para o experimento – padrões API.....	38
3.3	Coleta de dados via espectroscopia Raman .....	39
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
4.1	Espectros Raman das amostras de óleo lubrificante .....	43
4.2	Espectro Raman do óleo separado por tipo .....	44
4.3	Análise dos espectros Raman visando caracterizar os parâmetros SAE .....	45
4.3.1	Separação dos óleos em função do tipo e das especificações SAE via PCA .....	46
4.4	Classificação dos óleos via análise discriminante .....	54
4.5	Trabalhos futuros .....	55
5	CONCLUSÃO .....	57
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	58

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Origens

Todo equipamento, tanto pelo seu funcionamento como pela ação de outros agentes externos contaminantes, sofre desgaste com o passar dos tempos (AZEVEDO et al., 2005). O óleo lubrificante, pelo acesso a vários pontos do equipamento, torna-se um agente importante na redução do desgaste dos elementos que compõe o mesmo. Originalmente os lubrificantes tinham origem animal, mas com o aperfeiçoamento e para atender os novos inventos, os lubrificantes também evoluíram e passaram a ter origens vegetal, mineral e sintética (SOUZA, 2000).

Os lubrificantes modernos de alto desempenho podem também controlar a formação de depósitos, proteger contra a corrosão, limpar componentes e manter a temperatura de operação correta. De forma geral, considerando a origem e processo de produção, os lubrificantes podem ser divididos em três categorias: minerais, sintéticos e semi-sintéticos (AZEVEDO et al., 2005).

Segundo Azevedo et al. (2005), os óleos lubrificantes mais utilizados são os de origem mineral e são constituídos por uma mistura complexa de hidrocarbonetos provenientes do refino do petróleo e representam cerca de 2% dos derivados de petróleo.

Para atender o desenvolvimento tem havido uma forte procura por lubrificantes de alto desempenho. Isto permitiu o desenvolvimento dos lubrificantes sintéticos, que podem ser mantidos a elevadas temperaturas sem se decomporem e com baixo risco de combustão. Os óleos lubrificantes sintéticos são produzidos em laboratório a partir de ensaios em condições críticas. A utilização destes óleos vem aumentando em áreas em que o uso dos óleos minerais não satisfaz as necessidades exigidas (AZEVEDO et al, 2005).

A queima indevida, sem respeitar os limites de emissões exigidos pelos órgãos ambientais, lança na atmosfera óxidos e gases tóxicos. Neste sentido, fabricantes de aditivos e formuladores de óleos lubrificantes vêm trabalhando no desenvolvimento de produtos com maior vida útil, o que tende a reduzir o descarte de óleos usado (CERQUEIRA, 2004). Nesta condição, a viscosidade é fundamental em todos os estágios da indústria petrolífera, dos campos produtores aos locais de venda. A viscosidade é essencial em todos os aspectos da lubrificação e, a partir

deste parâmetro, obtém-se bom funcionamento de sistemas juntamente com o uso de aditivos, tais como antidesgaste, antioxidante e aumentadores de viscosidade, entre outros, que conferem melhorias ao óleo lubrificante reduzindo atrito e minimizando a formação de óxidos que corroem os componentes.

Um dos principais fatores para o desempenho organizacional é a garantia da qualidade. É fundamental para as organizações criarem sistemas de controle utilizando indicadores de desempenho relacionados, sobretudo, à qualidade (MARTINS, 1988). Quando, ao final da sua fabricação, um produto é identificado como não conforme, de acordo com os seus requisitos definidos de qualidade, há perda de recursos materiais, financeiros e de imagem da empresa, aumentando assim os custos da qualidade. Para mitigar este cenário de perda são aplicados testes e ensaios não destrutivos que monitoram padrões de medição previamente definidos para atingir a qualidade definida para o produto e, assim, ao ser aprovado ao final do processo de fabricação, não gerar perdas (BEBER, 2004). Para atender estas exigências, as empresas públicas ou privadas criam programas de garantia de qualidade (PGQ). Entre os principais objetivos estão melhorar a qualidade em geral e reduzir os custos devido a reclamações, multas ou os chamados “recalls”.

## **1.2 Petróleo**

O petróleo é uma matéria-prima extremamente rica e diversificada chegando a ter mais de 40 mil substâncias. Em função dessa grande complexidade, a maior parte do processamento na indústria de refino de petróleo baseia-se em informações físico-químicas relativamente simples, tais como viscosidade (SAE), densidade (grau API) e curva de destilação. Apenas uma pequena parte é empregada como matéria-prima na indústria petroquímica. Nos últimos 15 anos, com a forte evolução na área de química analítica voltada para a indústria de processos, houve uma abertura de espaço para um melhor aproveitamento das frações do petróleo para utilizações mais nobres. A transferência para a área tecnológica de conhecimentos mais relacionados à química, tais como espectrometrias diversas e ressonância magnética nuclear, passa a ter um grande reflexo na cadeia da indústria de petróleo, iniciando mudanças de conceitos de processo e otimização nesse importante setor industrial (NASCIMENTO, 2011).

### 1.3 O óleo lubrificante

No interior de um equipamento ou motor o óleo lubrificante tem por funções principais reduzir o atrito entre as partes móveis, prevenir a corrosão e o desgaste das partes metálicas, reduzir o acúmulo de contaminantes, amortecer impactos entre os componentes e controlar as temperaturas (RECABERREN, 2007). O calor produzido no funcionamento do motor pode queimar o óleo, transformando-o em uma borra pegajosa que pode impedir o funcionamento das peças.

Dentre as principais propriedades do óleo tem-se:

- Viscosidade, que é a resistência que o óleo oferece ao escoamento;
- Ponto de congelamento, que é a temperatura em que o óleo deixa de escoar;
- Ponto de fulgor, que é a temperatura em que o óleo inflama-se momentaneamente quando em contato com uma chama;
- Índice de acidez: os ácidos presentes atacam quimicamente os componentes do motor causando corrosão;

O óleo também deve ser estável, isto é, não deve sofrer alterações físicas e químicas durante o uso. Porém, as alterações são inevitáveis, assim, se estabelecem tolerâncias através de normas (SILVA, 2011). Portanto, o uso de lubrificantes adequados é determinante para a vida útil e o pleno funcionamento dos diversos componentes de um automóvel.

Em modelos comerciais de automóveis, há diversos pontos de lubrificação localizados no motor, caixa de cambio, diferencial, pedais do freio e da embreagem, rolamentos das rodas, eixo traseiro, juntas esféricas, articulação da suspensão, barra da direção, entre outros.

A Figura 1 apresenta os principais componentes de um motor e a Figura 2 apresenta o esquema básico da lubrificação em motores automotivos.

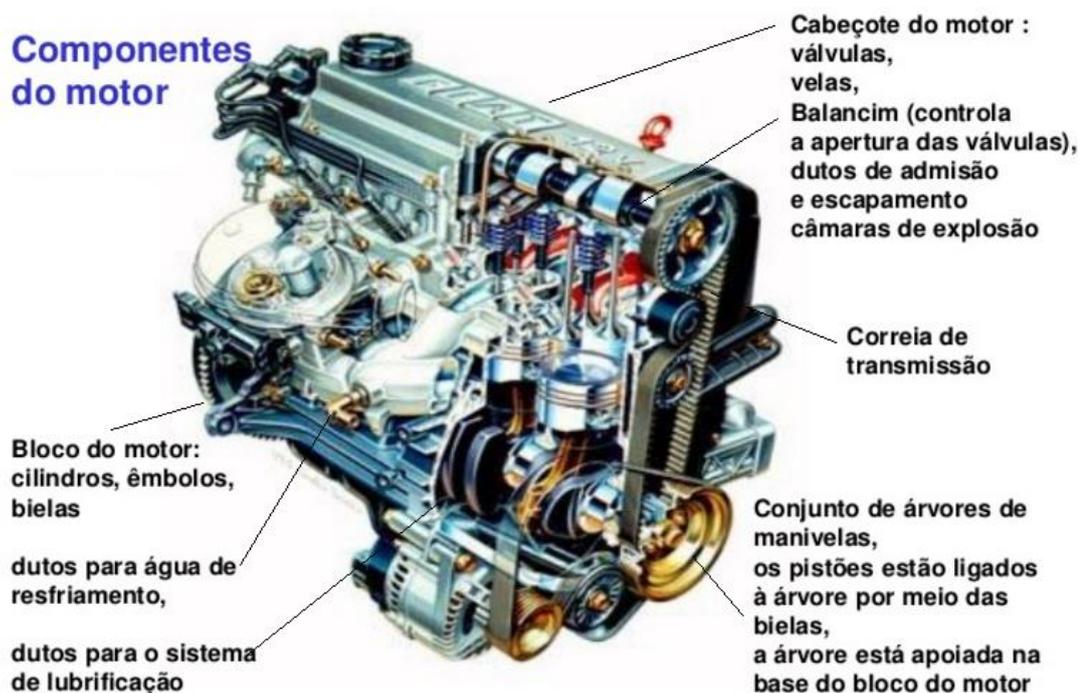


Figura 1. Principais componentes de um motor.  
Fonte: SILVA, J., 2017

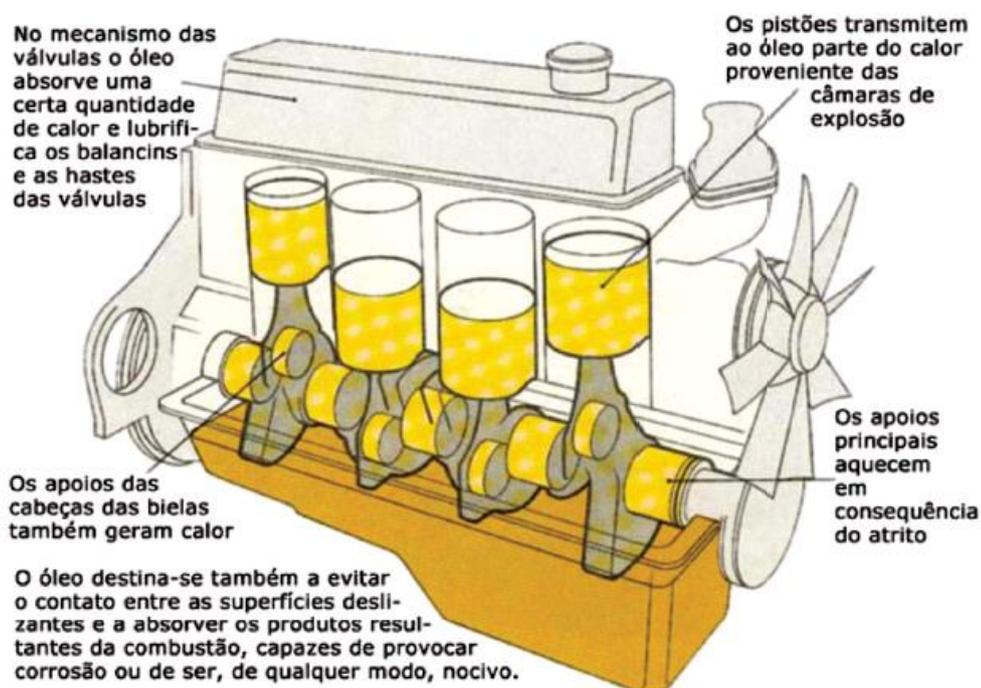


Figura 2. Esquema de lubrificação dos motores.  
Fonte: Tillmann, C. A. C., 2013

A manutenção adequada do automóvel começa pela substituição periódica do óleo lubrificante, principalmente do motor. Contudo, ao se renegar a manutenção,

mantendo o uso do óleo fora das especificações, as consequências podem ser desastrosas. A Figura 3 mostra o cabeçote de um veículo marca Mercedes Benz modelo Classe A usando óleo inadequado. Um óleo lubrificante inadequado quando colocado em contato, principalmente, com as altas temperaturas geradas em um motor automotivo em funcionamento pode ser totalmente degradado formando resíduos de carbono que aderem as superfícies metálicas perdendo sua capacidade lubrificante, reduzindo drasticamente sua fluidez e com isso pode travar os componentes mecânicos com conseqüente quebra.

Borra formada (devido a constante perda ou ausência dos componentes principais e aditivos)



**Figura 3. Motor automotivo com óleo lubrificante inadequado.**  
Fonte: FlatOut (2016)

#### **1.4 Cadeia de valor dos óleos lubrificantes**

A cadeia de valor dos óleos lubrificantes pode ser dividida em quatro elos, como mostra a Figura 4. Ela se inicia pela produção dos óleos bases, também chamado de bases, principal matéria prima para produção de diversos tipos de óleos lubrificantes. As bases são combinadas com aditivos que lhe conferem propriedades químicas e físicas produzindo óleos lubrificantes com características especiais, que depois de usados são descartados. Por fim estes óleos podem ser reciclados e retornam à cadeia de valor (BAIN & COMPANY, 2014).



**Figura 4. Cadeia de valor dos óleos lubrificantes.**  
**Fonte: Bain&Company, 2014 – Relatório 3 – óleos lubrificantes**

#### 1.4.1 Elo 1 – Produção dos óleos básicos

Os óleos básicos compõem o primeiro elo da cadeia de valor e possuem diversas origens:

- Óleos renováveis: de origem animal ou vegetal;
- Óleos minerais: derivados de petróleo, oriundos da cadeia de refino;
- Óleos sintéticos: produzidos a partir de óleos industrialmente sintetizados na cadeia petroquímica;
- Óleos compostos: constituídos pela mistura de dois ou mais tipos;
- Óleo usado ou contaminado: após o uso, o óleo pode ser reciclado por um processo de refino, o que lhe confere as características de um óleo base.

#### 1.4.2 Elo 2 – Aditivização

Os aditivos são compostos químicos que, quando adicionados aos óleos básicos, reforçam qualidades ou eliminam propriedades indesejáveis destes (BAIN&COMPANY, 2014).

#### 1.4.3 Elo 3 – Formulação dos lubrificantes

Lubrificantes acabados (produto formulado a partir de 13 óleos lubrificantes básicos) contêm, em volume, aproximadamente 10% de aditivos e 90% de óleos básicos (BAIN&COMPANY, 2014).

#### 1.4.4 Elo 4 - Consumo

Por fim, o lubrificante é utilizado em diversas aplicações. O setor automotivo, por exemplo, é o maior consumidor de lubrificantes, sendo responsável por 60% do consumo total de lubrificantes no Brasil, segundo o SINDICOM (Sindicato Nacional das Empresas Distribuidoras de Combustíveis e Lubrificantes). Em seguida vem o

setor industrial, com 30% do mercado consumidor. Os 10% restantes são consumidos por outros setores, como naval, ferroviário e aéreo.

## 1.5 Normatização

A ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis é o órgão regulador das atividades que integram as indústrias de petróleo e gás natural e de biocombustíveis no Brasil. Vinculada ao Ministério de Minas e Energia, executa a política nacional para o setor, com foco na garantia do abastecimento de combustíveis e na defesa dos interesses dos consumidores (ANP, 2016).

A ANP, por meio da Portaria ANP no. 129, republicada no DOU em 30/09/1999, estabelece que os óleos lubrificantes básicos, comercializados em todo o território nacional, quer sejam nacionais ou importados, deverão estar de acordo com as especificações estabelecidas no Relatório Técnico conforme Tabelas 1 e 2 (JULIÃO, 2011).

**Tabela 1. Tabela de óleos básicos (primeiro refino)**

CARACTERÍSTICAS	Spindle (*)	Neutro Leve	Neutro Médio	Neutro Pesado	Métodos
Aparência	Límpido	Límpido	Límpido	Límpido	Visual
Cor ASTM, máx.	1,0	1,5	2,5	3,5	ASTM D 1500
Viscosidade, cSt a 40° C	8 - 11	27 - 33	50 - 62	94 - 102	NBR 10441 ASTM D 455
Viscosidade, cSt a 100° C	anotar	anotar	anotar	anotar	NBR 10441 ASTM D 456
Índice de Viscosidade, mín.	90	100	95	95	NBR 14358 ASTM D 2270
Ponto de fulgor, °C, mín.	160	200	220	230	NBR 11341 ASTM D 92
Ponto de fluidez, °C, máx.	-9	-6	-3	-3	NBR 11349 ASTM D 97
Índice de Acidez total, mg KOH/g, máx.	0,05	0,05	0,05	0,05	NBR 11428 ASTM D 974
Cinzas, % massa, máx.	0,005	0,005	0,005	0,005	NBR 9842 ASTM D 482
Resíduo de Carbono Ramsbottom, % massa, máx.	0,10	0,10	0,15	0,20	NBR 14318 ASTM D 524
Corrosividade ao Cobre, 3 h a 100° C, máx.	1	1	1	1	NBR 14359 ASTM D 130

(\*) Spindle: tipo de óleo base produzido por destilação a vácuo

**Fonte: Portaria ANP no. 129 (1999)**

**Tabela 2. Tabela de óleos básicos minerais.**

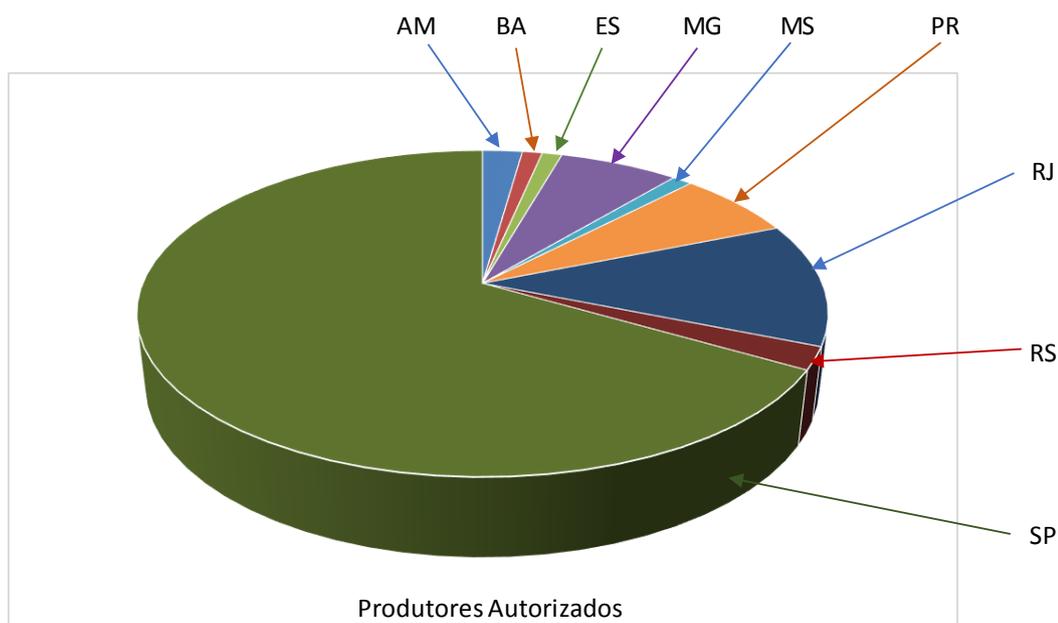
ÓLEO	ABREVIACÃO
Parafínico Spindle 09	PSP 09
Parafínico Neutro Leve 30	PNL 30
Parafínico Neutro Médio 55	PNM 55
Parafínico Neutro Médio 80	PNM 80
Parafínico Neutro Pesado 95	PNP 95
Parafínico Bright Stock 30	PBS 30
Parafínico Bright Stock 33	PBS 33
Parafínico Turbina Leve 25	PTL 25
Parafínico Turbina Pesado 85	PTP 85
Parafínico Cilindro 45	PCL 45
Parafínico Cilindro 60	PCL 60
Naftênico Hidrogenado 10	NH 10
Naftênico Hidrogenado 20	NH 20
Naftênico Hidrogenado 140	NH 140

**Fonte: Portaria ANP no. 129 (1999)**

As abreviações constantes na Tabela 2 são assim constituídas:

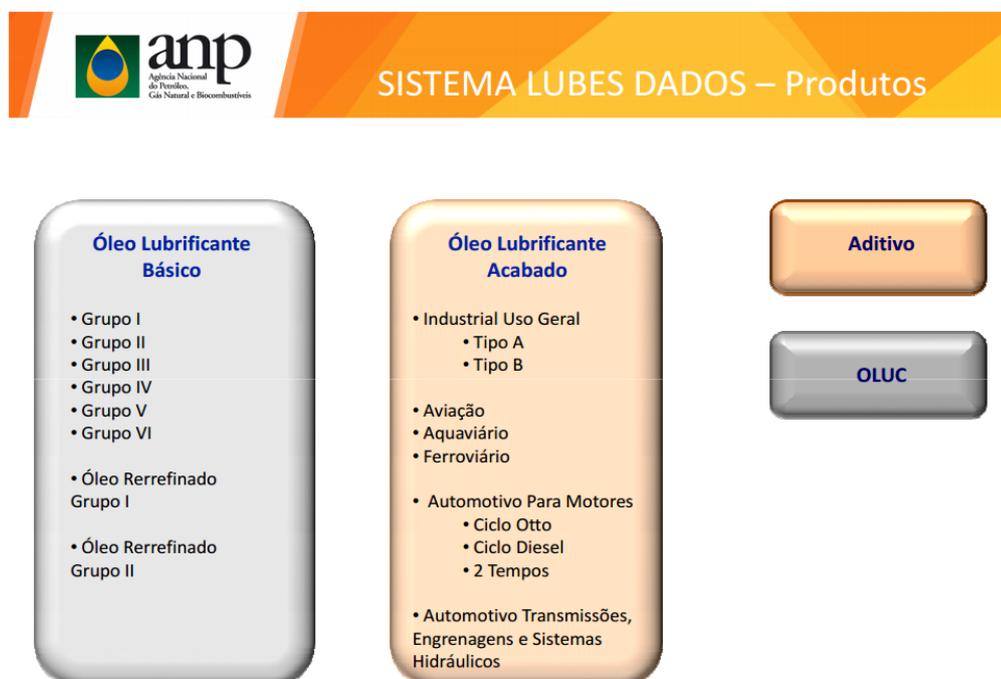
- Todas as abreviações possuem 2 ou 3 letras e 2 ou 3 números;
- A primeira letra define se o óleo é parafínico (P) ou naftênico (N);
- A letra ou letras seguintes resumem o nome do óleo;
- Os números expressam a viscosidade cinemática típica a 40 °C de cada um dos óleos.

Com o objetivo de controlar e fiscalizar a produção de lubrificantes acabados, isto é, lubrificantes que a partir dos óleos básicos recebem aditivos que irão lhes conferir características de desempenho, a ANP regula os fabricantes em todo o território brasileiro. Assim, em março de 2015, o Brasil tinha 90 produtores autorizados. A Figura 5 mostra a distribuição por estado. O estado de São Paulo detinha 60 produtores (67%) do total.



**Figura 5. Distribuição dos produtores autorizados por estado brasileiro.**  
**Fonte: ANP 2016**

Além disso, uma importante atribuição da ANP é manter o cadastro dos tipos de óleos. A Figura 6 apresenta as classificações.



**Figura 6. Cadastro dos tipos de óleos lubrificantes no Brasil.**  
**Fonte: ANP 2016.**

Outra ação fundamental é o PMQL - Programa de Monitoramento da Qualidade dos Lubrificantes, que tem se mostrado uma importante ferramenta para mapear a qualidade dos lubrificantes e avaliar o mercado. O Programa tem por objetivo acompanhar sistematicamente a qualidade dos óleos lubrificantes para motores automotivos comercializados no país. As amostras do PMQL são avaliadas em três aspectos: registro, rótulo e qualidade.

Com relação ao registro, verifica-se a existência de cadastro junto à ANP tanto da empresa como do produto. No rótulo é verificado se existem as informações requeridas na legislação pertinente, bem como se estão colocadas de forma clara com respeito à origem e às características do produto, não induzindo o consumidor a um falso entendimento.

No que tange ao último quesito, avalia-se a qualidade da amostra em consonância com os dados declarados e aprovados na ocasião do registro do produto na ANP.

O PMQL, desde sua implantação em 2006, vive em constante evolução, e a partir da edição de julho e agosto de 2011, passou a ser chamado de PML - Programa de Monitoramento dos Lubrificantes, o que melhor retrata sua abrangência, já que além da qualidade são tratados dados de registro e rótulo. Além disso, a publicação dos relatórios agora é bimestral, conferindo maior representatividade aos resultados reportados, já que as conclusões se baseiam em um maior universo de dados.

As análises para verificar parâmetros de qualidade são feitas por universidades federais brasileiras. Segundo o Boletim Bimestral do Monitoramento dos Lubrificantes, edição de julho e agosto de 2014, foram coletadas e analisadas 375 amostras em 11 estados brasileiros. Os resultados foram:

- Quesito Registro: 7,7% das amostras apresentaram alguma irregularidade (sendo três não possuíam registro e 26 com registros desatualizados);
- Quesito Rótulo: 23,4% das amostras apresentaram irregularidades por não apresentarem, entre outras, claramente dados do lote e data de fabricação;
- Quesito Qualidade: o índice de não conformidade foi de 12,7% em relação às propriedades físico-químicas analisadas. A Figura 7 a seguir mostra a distribuição das não conformidades.



**Figura 7. Não conformidade de qualidade.  
Fonte: ANP 2016**

## 1.6 Especificação dos óleos lubrificantes

A ANP tem condições de avaliar a qualidade dos óleos lubrificantes presentes no mercado comparando os resultados de testes realizados em seu laboratório próprio (CPT) com os valores das especificações de registro. As amostras analisadas durante fiscalização que apresentem vício de qualidade ou informações incorretas no rótulo do produto, bem como informações de registro desatualizadas, podem acarretar em autuação e multa aos agentes responsáveis pela sua produção, importação e comercialização, conforme estabelece a Lei no. 9.847/99.

Uma das principais características avaliadas nos óleos lubrificantes é a viscosidade a 40 °C e 100 °C e que está relacionada à capacidade que um líquido possui de fluir, e o índice de viscosidade analisada em diversas temperaturas.

### 1.6.1 Viscosidade

Em relação aos óleos lubrificantes para uso automotivo, objeto deste trabalho, o SAE define faixas de viscosidade, não levando em conta os requisitos de desempenho. Para óleos de motores, esse sistema estabeleceu dois tipos básicos de óleos lubrificantes: monoviscosos (com notação “30” ou “30W”) e multiviscosos

(com notação “20W50”). Os óleos monoviscosos são pouco utilizados. O “W” que se segue à classificação corresponde à inicial de “*winter*” (inverno) para viscosidades determinadas a 0 °F e indica que o óleo é adequado para uso em temperaturas mais frias (CASTRO, 2013).

O desenvolvimento de aditivos melhoradores de índice de viscosidade possibilitou a fabricação de óleos múltipla graduação, ou também chamados de multiviscosos ou multigrados, como por exemplo, SAE 5W30, SAE 15W40, SAE 20W50, entre outros (KIMURA, 2010).

Viscosidades em baixas temperaturas (por exemplo, 5W, 10W, 20W) indicam, no momento da partida de um motor, a facilidade de escoamento para a lubrificação. Quanto mais baixo for o número precedido ao “W”, mais facilmente o motor fará a partida no tempo frio. Viscosidades em altas temperaturas (por exemplo, 30, 40 e 50) proporcionam a formação de uma película adequada para lubrificação em temperaturas operacionais, isto é, com o motor quente (TEXACO, 2005). O gradiente de temperatura para cada especificação SAE pode ser visto na Figura 8.

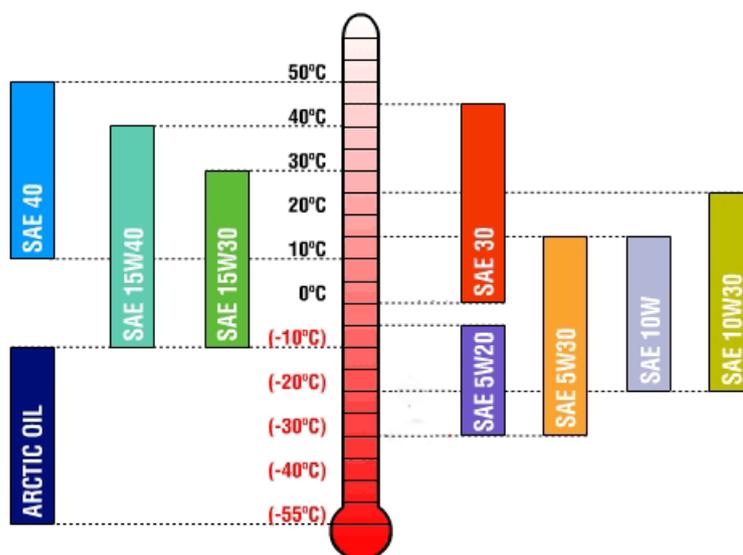


Figura 8. Gradiente de temperatura com base na especificação SAE.  
Fonte: Óleo para carros (2016)

Do ponto de vista da lubrificação, o conhecimento do comportamento da viscosidade com a temperatura é importante, pois esta propriedade influencia

consideravelmente as dimensões da espessura mínima de filme lubrificante que promove a separação das superfícies em contato (PROFITO, 2010).

A Figura 9 a seguir mostra uma curva típica deste comportamento.

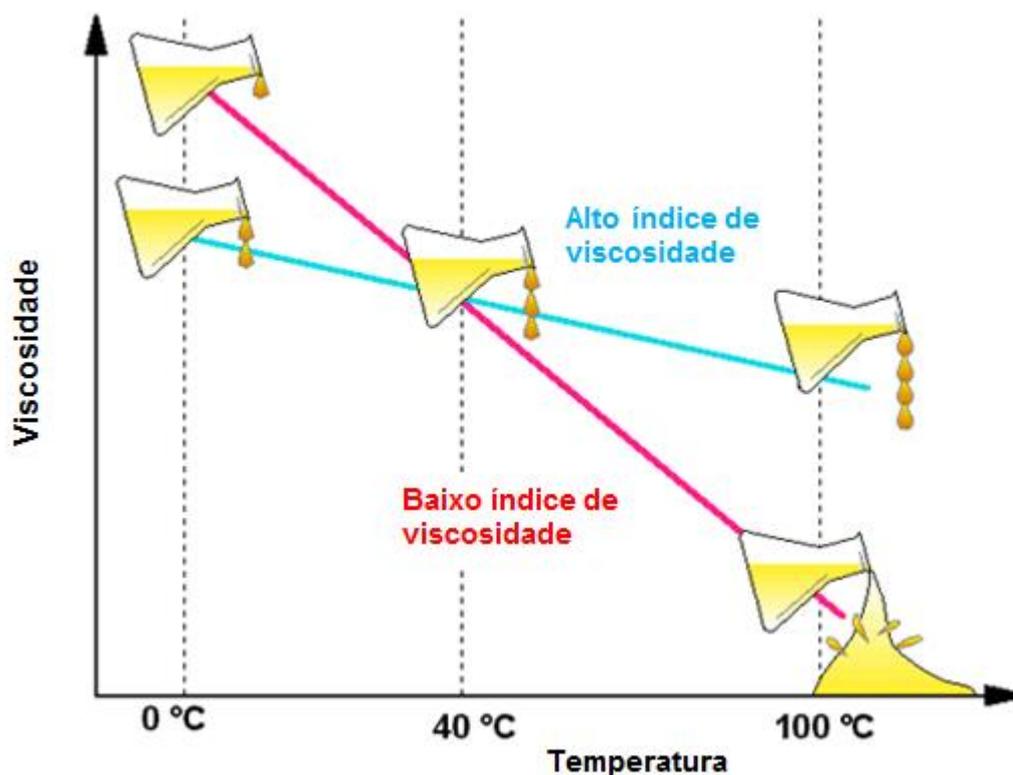


Figura 9. Curva de temperatura x viscosidade.

### 1.6.2 Parâmetros SAE

O sistema de classificação SAE é o mais antigo sistema adotado nos óleos lubrificantes automotivos para motor e transmissão. A norma SAE J300 define as principais características que estão expostas na Tabela 3.

Segundo Silveira et al. (2006), os principais métodos de análise dos óleos lubrificantes exigem a preparação da amostra, por exemplo: a limpeza de todos os materiais utilizados é efetuada com solução alcalina de detergente, posteriormente lavados com água deionizada e em seguida, imerso, no mínimo por 24 h, em solução 10 % v/v de  $\text{HNO}_3$ . Finalmente são enxaguados com água deionizada e colocados em um ambiente isento de poeira para secagem. Todas as soluções são preparadas com uso de reagentes. Estas amostras devem então ser levadas para

laboratórios nem sempre próximos aos pontos onde foram coletadas e ensaiadas utilizando-se aparelhos e equipamentos especiais, tais como cromatógrafos. Portanto, são métodos que não permitem obter resultados rápidos em tempo real, pode haver acidentes no transporte ou até mesmo contaminação no manuseio. Também não permite correlacionar em tempo real o desgaste dos motores em função do tempo de vida dos óleos lubrificantes.

**Tabela 3. Características dos óleos SAE**

<b>SAE J300 - Revisado Janeiro 2015</b>					
SAE Grau de Viscosidade	Baixa Temp. Biela (cP)	Baixa Temp. Bombeam. (cP)	Mínimo Cinemática (cSt)	Máximo Cinemática (cSt)	Alta Temperatura Alto Cisalhamento (cP)
0W	6,200 @ -35 °C	60,000 @ -40 °C	3.8	-	-
5W	6,600 @ -30 °C	60,000 @ -35 °C	3.8	-	-
10W	7,000 @ -25 °C	60,000 @ -30 °C	4.1	-	-
15W	7,000 @ -20 °C	60,000 @ -25 °C	5.6	-	-
20W	9,500 @ -15 °C	60,000 @ -20 °C	5.6	-	-
25W	13,000 @ -10 °C	60,000 @ -15 °C	9.3	-	-
8	-	-	4	<6.1	1.7
12	-	-	5	<7.1	2.0
16	-	-	6.1	<8.2	2.3
20	-	-	6.9	<9.3	2.6
30	-	-	9.3	<12.5	2.9
40	-	-	12.5	<16.3	3.5 (0W-40, 5W-40, 10W-40)
40	-	-	12.5	<16.3	3.7 (15W-40, 20W-40, 25W-40, 40 monogrado)
50	-	-	16.3	<21.9	3.7
60	-	-	21.9	<26.1	3.7

Widman International SRL

Fonte: Widman (2015)

### 1.6.3 Classificação API

O API (*American Petroleum Institute*), nos Estados Unidos, juntamente com a ASTM (*American Society for Testing and Materials*) criaram especificações baseando-se em níveis de desempenho dos óleos lubrificantes, isto é, no tipo de

serviço a que a máquina estará sujeita. Essas especificações são obtidas através de diversos testes de campo e laboratoriais, onde os motores recebem o lubrificante em teste e é avaliado em condições controladas. Após estes testes o motor é aberto e verificam-se os componentes internos analisando os níveis de proteção do lubrificante, o desgaste dos componentes, limpeza, contaminação, entre outros. Nesta classificação, os lubrificantes recebem duas letras, a primeira indica basicamente tipo de combustível do motor (S para motores a gasolina/álcool e C para motores a diesel) e a segunda o tipo de serviço.

Alguns, por uma questão de lógica, dizem que S provém de *Spark Ignition* (centelha de ignição) e a letra C de *Compression Ignition* (ignição por compressão). De fato, nos motores à gasolina, a inflamação do combustível é originada pela centelha da vela, enquanto nos motores a diesel pela injeção de combustível diretamente na câmara de combustão. A segunda letra que acompanha o S ou C representa uma melhoria no lubrificante à medida que a letra avança ao final do alfabeto. Assim, pode-se dizer que um lubrificante API-SL é melhor que um API-SJ que por sua vez é melhor que um API-SF.

Quanto mais avançada a letra do alfabeto, melhor é a aditivação do lubrificante. Da mesma forma, quanto mais aditivo tanto o mesmo é indicado para condições mais severas de uso ou para alto desempenho. As classificações são dadas ao longo do tempo atendendo novos requisitos ou devido às novas tecnologias, assim como surgiu em 2001 o óleo API-SL, aplicado a veículos com motor “*flex*”, ou seja, movidos a álcool ou gasolina.

A Tabela 4 a seguir apresenta as categorias dos óleos lubrificantes, segundo a API.

Tabela 4. Categorias dos óleos segundo API.

Categoria	Status	Serviço
SN	Corrente	Introduzido em outubro de 2010 para veículos de 2011 e mais antigos. Desenvolvido para desempenhar maior proteção a formação de depósitos a altas temperaturas no pistão, controle mais severo de formação de borra e maior compatibilidade com elastômeros. O nível de desempenho API SN, com <i>Resource Conserving</i> , atinge ILSAC GF-5 pela combinação da performance do API SN com a melhoria da economia de combustível, da proteção <i>turbocharger</i> , da compatibilidade do sistema de controle de emissão e da proteção de motores operando com combustíveis contendo até 85% de etanol.
SM	Corrente	Para motores automotivos de 2010 e mais antigos.
SL	Corrente	Para motores automotivos de 2004 e mais antigos.
SJ	Corrente	Para motores automotivos de 2001 e mais antigos.
SH	Obsoleto	
SG	Obsoleto	
SF	Obsoleto	
SE	Obsoleto	Atenção: Não é adequado para uso em motores a gasolina construídos após 1979.
SD	Obsoleto	Atenção: Não é adequado para uso em motores a gasolina construídos após 1971. O uso em motores mais modernos pode causar desempenho insatisfatório ou dano ao equipamento.
SC	Obsoleto	Atenção: Não é adequado para uso em motores a gasolina construídos após 1967. O uso em motores mais modernos pode causar desempenho insatisfatório ou dano ao equipamento.
SB	Obsoleto	Atenção: Não é adequado para uso em motores a gasolina construídos após 1951. O uso em motores mais modernos pode causar desempenho insatisfatório ou dano ao equipamento.
SA	Obsoleto	Atenção: Não contém aditivos. Não é adequado para uso em motores a gasolina construídos após 1930. O uso em motores mais modernos pode causar desempenho insatisfatório ou dano ao equipamento.

Fonte: API (2016)

## 1.7 Aditivos

Segundo Câmara et al. (2010) a aplicação de aditivos nos óleos lubrificantes contribui para que os óleos atinjam as exigências de uso, proporcionando bom funcionamento dos equipamentos e longa vida. Ajustar os parâmetros, por exemplo, do ponto de fulgor, congelamento, viscosidade e fluidez, são fundamentais para suportar os esforços e condições severas dos motores automotivos, estes cada vez mais potentes.

Entre os principais aditivos estão:

- Alcalinidade: como o óleo diesel tem enxofre, substância cujo ácido danifica as peças de ferro, aditivos de alcalinidade são usados para impedir que isso ocorra.
- Anti-desgaste: reduz o atrito e o desgaste.
- Anti-espumante: reduz a formação de espuma no óleo provocada pela agitação do óleo.
- Anti-ferrugem: diminuição da oxidação das peças de ferro devido à umidade presente no ar.
- Anti-oxidante: reduz a oxidação do óleo, principalmente às altas temperaturas, diminuindo a formação de borras e vernizes.
- Corante: têm a finalidade de facilitar a identificação da origem de vazamentos, pois um motor possui vários tipos de óleos (motor, transmissão, etc.), reduz o tempo e aumenta a assertividade na solução do problema.
- Detergente e dispersante: limpam os depósitos formados nos anéis, válvulas, mancais e circuitos de óleo do motor.
- Extrema pressão (EP): reduz os desgastes nas altas temperaturas.
- Viscosidade: aditivos de viscosidade impedem que a mesma reduza em altas temperaturas a ponto de prejudicar a lubrificação.

Pesquisa preliminar na literatura identificou que os aditivos nos óleos lubrificantes não estão presentes na forma pura, e sim em moléculas compostas com outros componentes. Por exemplo:

- Molibdênio: está presente como *molybdenum dialkyldithiocarbamate*.
- Zinco: está presente como *zinc dialkyldithiophosphate*.
- Fósforo: está presente como *tricresyl phosphate*.

Também foi possível identificar algumas aplicações dos principais componentes aditivos encontrados nos óleos: cálcio, magnésio e bário são usados como detergentes, zinco é usado como antioxidante e molibdênio e fósforo são usados como antidesgaste.

## 1.8 Controle da qualidade

Um Sistema de Gestão da Qualidade (SGQ) é um sistema interligado entre

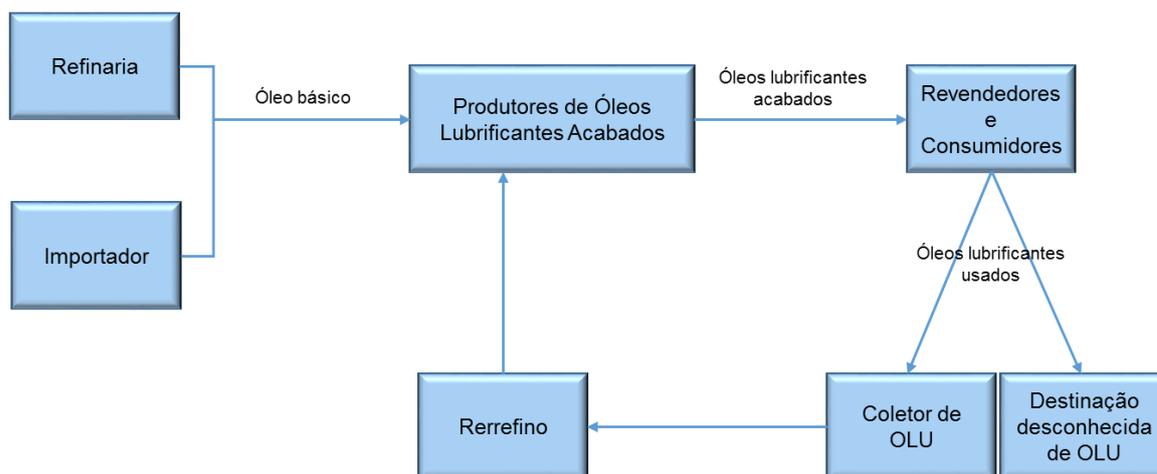
as diversas fases dos processos de uma organização, quer sejam produtivos ou administrativos, e que buscam por políticas e controles dar consistência aos produtos e serviços disponibilizados aos consumidores de forma a garantir a satisfação dos mesmos (ABNT, 2008).

Um objetivo importante em um SGQ é permitir a competitividade da organização dentro do ambiente de negócios em que está inserida. Garantir a sobrevivência de uma organização é cultivar equipes e processos que sejam capazes de oferecer um produto que conquiste a preferência do consumidor a um custo inferior ao de seu concorrente (MARTINS, 1988).

A espectroscopia Raman pode tornar-se uma importante técnica para controle da qualidade de diversos produtos. Esta técnica já foi aplicada na análise de diversas substâncias como: gasolina (LIMA, 2005; MARTINS, 2016), tintas e similares (PEREIRA, 2007) e biodiesel/diesel (RUSCHEL, 2014).

#### 1.8.1 O rerrefino

Além do óleo base original, isto é, produzidos a partir de matérias primas originais, existem os óleos oriundos de processo de rerrefino. Em todo o mundo são consumidos anualmente cerca de 45 bilhões de litros de lubrificantes, que dão origem a mais de 20 bilhões de litros de óleos usados. Se considerarmos, de modo otimista, que 50% desse volume é coletado e utilizado adequadamente, ainda restarão 10 bilhões de litros não coletados, sendo lançados nos rios, mares, subsolo e atmosfera (se queimados inadequadamente), poluindo o meio ambiente. Para enfrentar esse problema, a maior parte dos países desenvolvidos e, portanto, os maiores consumidores do produto, vêm adotando políticas de gestão ambiental no sentido de incentivar a reciclagem do produto (TRISTÃO et al., 2005). A Figura 10 mostra o fluxo geral do processo de rerrefino.



**Figura 10. Fluxo geral do rerrefino**  
**Fonte: Tristão et al. (2005)**

A legislação brasileira considera o processo tecnológico-industrial chamado genericamente de rerrefino como o método ambientalmente mais seguro para a reciclagem do óleo lubrificante usado ou contaminado. De acordo com a Resolução CONAMA nº 362/2005, os óleos lubrificantes usados ou contaminados devem obrigatoriamente ser destinados à reciclagem por meio de rerrefino ou processo tecnológico de eficácia ambiental equivalente ou superior. Admite-se também o processamento do óleo lubrificante usado ou contaminado para a fabricação de produtos a serem consumidos exclusivamente pelos respectivos geradores industriais. Ante esse contexto, especial ênfase é dada à responsabilidade compartilhada dos atores da cadeia produtiva e de consumo. O produtor, o importador e o revendedor de óleo lubrificante acabado, bem como o gerador de óleo lubrificante usado, são responsáveis pelo recolhimento do óleo lubrificante usado ou contaminado (CANCHUMANI, 2013).

### 1.9 Meio ambiente

Como um componente da cadeia automotiva, o óleo lubrificante deve ser observado segundo a origem da matéria prima, passando pela fabricação até seu descarte. A consciência ambiental no setor produtivo passa a ter uma visão mais ampla, que extrapola a fábrica e se projeta sobre todo o ciclo de vida dos produtos e processos envolvidos. No elo produtivo as novas tendências ambientais apontam para uma análise do próprio processo produtivo de forma a se identificar ineficiências que levam a geração de perdas materiais e energéticas. Estas perdas

são as que impactam o meio ambiente quando dispostas fora do setor produtivo. Elas também representam um fator central na degradação do ambiente de trabalho (KIPERSTOK, 2000).

É importante que a visão gerencial de uma organização contemple, em seu processo de controle da qualidade, a perspectiva da busca da qualidade ambiental sempre em um patamar superior e que, para tal, o desempenho ambiental seja avaliado periodicamente, identificando-se eventuais necessidades de reformulações no sentido da melhoria contínua (CHAIB, 2005).

### **1.10 Espectroscopia**

Os avanços tecnológicos das últimas décadas produziram intensas melhorias e redução de custos dos componentes de equipamentos de medidas ópticas, possibilitando que as técnicas espectroscópicas fossem abundantemente usadas para a caracterização de materiais de diversos tipos. Além disso, essas técnicas continuam a desempenhar um papel muito importante na proposição de novos problemas físicos e na compreensão de fenômenos antes apenas teoricamente estudados.

Pela versatilidade, rapidez e caráter não destrutivo, pode-se destacar três técnicas espectroscópicas: infravermelho, Raman e fotoluminescência. Apesar de serem baseadas em processos de interação entre radiação e matéria, cada uma dessas técnicas é fundamentada em um fenômeno físico diferente. A espectroscopia de fotoluminescência está baseada no fenômeno de absorção seguida de emissão de radiação por um meio. A espectroscopia de infravermelho tem seu fundamento baseado na absorção da radiação pelas vibrações moleculares. Por sua vez, a espectroscopia Raman é governada por processos de espalhamento de luz pela matéria. Textos a respeito dos fundamentos de cada uma dessas espectroscopias podem ser encontrados na literatura (RODRIGUES, 2012). Porém, a espectroscopia Raman é escassa de estudos em óleos lubrificantes automotivos.

Os recentes avanços nas tecnologias de lasers, espectrógrafos e detectores e o desenvolvimento de instrumentos de baixo custo e sondas de fibra óptica provocaram aumento no estudo de sistemas de lubrificação via espectroscopia Raman (JOHNSON, 2011).

### 1.10.1 Histórico

A espectroscopia vem sendo estudada desde o século VXII quando Isaac Newton demonstrou que a luz branca, como a luz do Sol, se decompõe em luz de diferentes cores ao passar por um prisma, formando um espectro como o arco-íris. Mais tarde Anders Ångström (1814-1874), considerado um dos pais da espectroscopia, foi o primeiro a examinar o espectro da aurora boreal desde seu observatório em Uppsala. A unidade Ångström (Å) é amplamente utilizada como unidade para medidas do comprimento de onda da radiação eletromagnética, assim como as dimensões interatômicas ( $1 \text{ Å} = 0,1 \text{ nm}$ ).

Em 1917, o físico indiano Chandrasekhara V. Raman, trabalhando com a difração da luz na Universidade de Calcutá, descobriu que quando uma luz intensa passa através de um meio transparente, uma pequena fração de luz é espalhada em todas as direções, com frequências (cores) ligeiramente diferentes daquela do feixe incidente. Novamente em 1928, esse fenômeno foi observado experimentalmente pelo físico indiano e por esse motivo foi chamado de efeito Raman. A importância da descoberta de Raman foi amplamente reconhecida e recebeu o prêmio Nobel de Física em 1930 (HINRICHS, 2010).

### 1.10.2 Espectroscopia Raman

Ao atingir a superfície de um meio, uma parcela de uma onda eletromagnética pode ser refletida enquanto que o restante é transmitido para dentro do material. Desta parcela transmitida da superfície para o interior do material, uma fração é absorvida, podendo transformar-se em calor, e outra é reemitida na forma de luz emitida (fluorescência) e luz espalhada (espalhamento). A luz que emerge pode apresentar uma pequena parte composta de frequências diferentes daquela que incidiu. Se a interação ocorreu com elevação dos elétrons a níveis de energia mais altos dos átomos, ocorre a fluorescência no decaimento ao nível de energia fundamental. Se por outro lado a interação ocorreu devido à polarização da molécula pela luz incidente, a luz emitida possui componentes da mesma frequência da luz incidente (espalhamento elástico) e componentes com frequência diferente (espalhamento inelástico). O fenômeno de espalhamento inelástico recebe o nome de espalhamento Raman (RODRIGUES, 2012).

Na prática, um feixe de radiação laser (monocromática, portanto) de baixa potência é usado para iluminar pequenas áreas do objeto de interesse e ao incidir

sobre a área definida é espalhado em todas as direções, sendo que uma pequena parcela dessa radiação é espalhada inelasticamente, isto é, com frequência (ou comprimento de onda) diferente da incidente.

Caso seja utilizado um microscópio óptico convencional no qual a objetiva tanto serve para focalizar o feixe incidente na amostra quanto para coletar a radiação que é espalhada por ela, tem-se a microscopia Raman, a qual permite o estudo de partículas de até 1  $\mu\text{m}$  de diâmetro. Na microscopia Raman, a objetiva do microscópio é usada tanto para focalizar o laser sobre a superfície da amostra quanto para coletar a radiação espalhada para amostra.

Visando minimizar a absorção da luz incidente em moléculas orgânicas, espectrômetros Raman modernos utilizam excitação em comprimentos de onda no infravermelho próximo.

Os principais registros gráficos da técnica Raman são os picos Raman, que ocorrem em posições referentes às bandas de energia vibracional da molécula de interesse. Raios cósmicos, fluorescência e outros ruídos devem ser eliminados, submetendo-se os registros do espectroscópio a algoritmos e polinômios que, através dessa filtragem, permitam analisar os picos Raman.

A técnica Raman basicamente utiliza radiação laser para estimular a amostra que no processo de decaimento energético emite radiação Raman. Esta radiação está fortemente correlacionada com as energias vibracionais das moléculas tendo-se assim uma impressão digital de cada um desses óleos de uma maneira não invasiva, não destrutiva e em tempo real.

### 1.10.3 Elemento carbono

O elemento carbono pode apresentar várias formas de estrutura cristalina e morfológica com propriedades totalmente diferentes entre si. Algumas das formas mais conhecidas do carbono são: diamante, grafite, nanotubos, fibras, fulerenos e carbono vítreo. A técnica de espectroscopia Raman tem sido largamente utilizada na caracterização de materiais carbonosos. Com recursos de microfocalização, as investigações são bastante precisas, identificando as diferentes formas cristalinas e amorfas que podem compor as amostras. De acordo com as suas possíveis aplicações, uma precisa caracterização dos materiais carbonosos se faz necessária, de preferência por métodos não destrutivos, com análises não somente quanto a sua heterogeneidade, mas também quanto a sua forma estrutural.

Os espectros Raman são sensíveis à polarização, portanto mais detectáveis, e as ligações covalentes, que são características do carbono, são altamente polarizáveis e geram Raman bem intenso (LANZA, 2012).

### 1.11 Análise dos componentes principais - PCA

A análise de componentes principais (PCA), do inglês *Principal Component Analysis*, foi introduzida na Química por Malinowski no final dos anos 1960, com o nome de Análise de Fatores, e depois a partir de uma série de aplicações desenvolvidas tornou-a conhecida e explorada (BORGES NETO, 2005).

Inicialmente, para a análise de componentes principais deve ser formada uma matriz simétrica ( $Z$ ), de variância/covariância dos dados que irá isolar a fonte de variação dos mesmos. Obtém-se uma matriz diagonal cujos elementos são autovalores de  $Z$  e uma matriz de autovetores ( $P$ ), denominada *loadings* (pesos).

De forma resumida, os *loadings* formam uma nova base ortonormal com os dados a projeção dos dados nessa base é denominada escores ( $T$ ). Desse modo, os dados são decompostos por um conjunto de vetores *loadings* e escores denominado componente principal (PC).

A Figura 11 ilustra a decomposição da matriz  $X$  de dimensão ( $n \times m$ ) pela análise de componentes principais até  $t_A$  componentes principais.

$$\begin{array}{c} m \\ \boxed{X} \\ n \end{array} = \begin{array}{c} 1 \\ \boxed{t_1} \\ n \end{array} \begin{array}{c} m \\ \boxed{p^T_1} \\ 1 \end{array} + \begin{array}{c} 1 \\ \boxed{t_2} \\ n \end{array} \begin{array}{c} m \\ \boxed{p^T_2} \\ 1 \end{array} + \dots + \begin{array}{c} 1 \\ \boxed{t_A} \\ n \end{array} \begin{array}{c} m \\ \boxed{p^T_A} \\ 1 \end{array}$$

Figura 11. Decomposição em componentes principais por PCA  
Fonte: Neto, 2005

O número máximo de componentes principais obtidos (PCs) é igual ao número de vetores de dados utilizados (posto da matriz  $X$  de dados independentes), sendo que nem todos os PCs possuem informações úteis. Normalmente, os últimos PCs modelam ruído inerente aos dados. Com isto a eliminação desses PCs frequentemente aumenta a relação sinal/ruído. Para a determinação do número correto de PCs que trazem informação relevante, o método mais utilizado consiste

no método de validação cruzada (CV, do inglês *cross validation*), o qual se baseia na habilidade de previsão de um modelo construído por parte de um conjunto de dados, seguido pela previsão do restante do conjunto de dados, que é realizada pelo modelo construído. A validação cruzada pode ser realizada em blocos, por exemplo, por um caso conhecido como “*leave-one-out*” (deixe uma fora por vez), em que uma amostra é deixada de fora no processo de construção do modelo e a seguir essa amostra é testada pelo modelo construído. O processo é repetido até que todas as amostras tenham sido testadas e o erro quadrático médio da validação cruzada (RMSE<sub>c</sub>v, do inglês *Root Mean Square Error of Cross-Validation*) é calculado (VALDERRAMA, 2005).

O cálculo é realizado para o número de componentes de 1 até A, e os resultados do erro quadrático médio da validação cruzada são mostradas em um gráfico em função do número de PCs. O comportamento típico destes gráficos é a observação de um mínimo ou um patamar, que indica a melhor dimensionalidade do modelo de regressão, ou seja, o melhor número de PCs que produziu o menor erro de previsão sem perda significativa da variância dos dados (DIAMANTARAS, 1996).

A técnica PCA vem sendo usada em análises de controle de qualidade baseada em espectros FT-infravermelho de óleos lubrificantes visando classificação entre óleo mineral, sintético e semi-sintético (BORIN e POPPI, 2004).

## 2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é a obtenção dos espectros Raman de diferentes marcas e especificações SAE de óleos lubrificantes, visando determinar as diferenças entre os tipos de óleo (mineral, sintético, semi-sintético) e as respectivas viscosidades segundo as especificações SAE e utilizar esta informação espectral para classificar, via componentes principais, os óleos de acordo com tipo e viscosidade.

São objetivos específicos deste trabalho:

- Coletar e processar os dados
- Tratar os dados segundo a técnica PCA
- Separar as amostras segundo sua especificação de viscosidade
- Separar as amostras segundo seu tipo
- Identificar as diferenças nos picos Raman

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa experimental foi desenvolvida para analisar, pela espectroscopia Raman, a diferença entre óleos lubrificantes de diversos fabricantes observando-se a classificação SAE (viscosidade).

#### 3.1 Amostras para o experimento – padrões SAE

As amostras foram coletadas em seringas de polipropileno sem uso anterior. Para cada amostra de óleo foi utilizada uma seringa de modo a não ocorrer mistura entre as amostras durante o experimento. As amostras foram armazenadas em caixa escura, umidade relativa entre 50 e 70% e temperatura ambiente entre 20 e 30 °C. Após sete dias as mesmas foram submetidas à espectroscopia Raman sem necessidade de preparação. Na Tabela 5 estão listadas as amostras submetidas a este teste.

Tabela 5. Amostras ensaiadas pela espectroscopia RAMAN.

RAMAN		
FABRICANTE	SAE	CLASSIF
EMPRESA C	5W40	Sintético
EMPRESA E	10W40	Semi-sintético
EMPRESA E	15W40	Mineral
EMPRESA E	20W50	Mineral
EMPRESA E	5W30	Sintético
EMPRESA E	5W40	Sintético
EMPRESA F	15W40	Semi-sintético
EMPRESA F	5W30	Sintético
EMPRESA H	10W40	Semi-sintético
EMPRESA H	15W40	Semi-sintético
EMPRESA H	20W50	Mineral
EMPRESA H	5W20	Semi-sintético
EMPRESA H	5W30	Sintético
EMPRESA H	5W40	Sintético
EMPRESA L	15W40	Semi-sintético
EMPRESA M	15W40	Mineral
EMPRESA S	20W50	Mineral
EMPRESA S	5W30	Sintético

#### 3.2 Amostras para o experimento – padrões API

Como forma de buscar associação das amostras ensaiadas a padrões API que definem a presença dos aditivos, outro conjunto de amostras, coletadas em seringas de plástico sem uso anterior, foi submetido ao teste de espectrometria RDE

(*Rotating Disc Electrode*). A espectrometria RDE identifica, quantifica em PPM (mg de elemento para cada kg de amostra) e monitora aditivos, contaminantes e elementos químicos de desgaste metálico presentes em amostras de óleos lubrificantes novos e usados. Este experimento foi realizado nos laboratórios da empresa LUBRIN, localizada na cidade de São Paulo.

Na Tabela 6 estão listadas as amostras submetidas a este teste.

**Tabela 6. Amostras ensaiadas pela espectrometria RDE.**

FABRICANTE	SAE	API	APLICAÇÃO
EMPRESA M	10W40	SM	CARRO
EMPRESA H	15W40	SL	CARRO
EMPRESA M	15W40	SM	CARRO
EMPRESA H	20W50	SJ	CARRO
EMPRESA M	20W50	SN	CARRO
EMPRESA H	5W30	SN	CARRO
EMPRESA H	10W30	SN	MOTO
EMPRESA H	20W50	SL	MOTO
EMPRESA H	10W40	SN	MOTO
EMPRESA H	15W40	Ci4	TURBO DIESEL

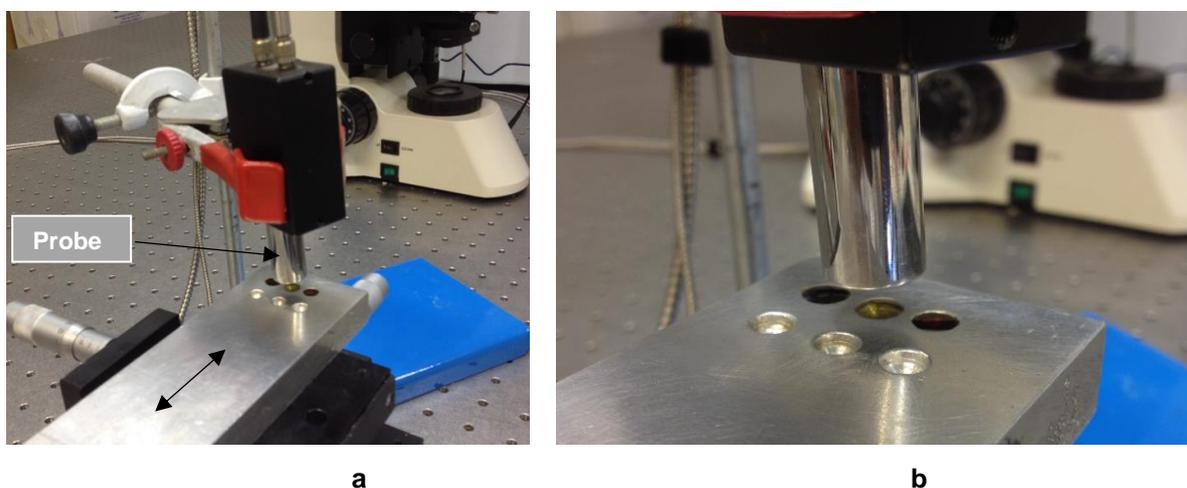
### 3.3 Coleta de dados via espectroscopia Raman

Os experimentos para coleta dos espectros Raman das amostras e posterior utilização na identificação de padrões SAE foram realizados nas dependências do Laboratório de Espectroscopia Vibracional do Centro de Inovação, Tecnologia e Educação - CITE da Universidade Anhembi Morumbi, situado no Parque Tecnológico de São José dos Campos, SP. Para as medições dos espectros Raman foi utilizado um porta amostras de alumínio com furos calibrados (Figura 12), onde cada amostra ocupa o volume de aproximadamente 80  $\mu$ L. Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente de 24 °C em sala escura.



**Figura 12. Porta amostras com furos  $\varnothing$  de 6mm e 3mm de profundidade.**

As amostras foram pipetadas cuidadosamente no porta-amostras para evitar a formação de bolhas e obter uma superfície no mesmo plano do porta-amostras. A distância entre a sonda Raman emissora da luz infravermelha e a superfície da amostra de óleo no porta-amostras foi mantida em 10 mm, em todos os experimentos (Figura 13a). O porta-amostras foi movimentado apenas no sentido horizontal (Figura 13b).



**Figura 13. a) Posição do porta amostras em relação ao “Raman probe”. b) Posição da sonda Raman em relação à amostra.**

Para o experimento foi utilizado um espectrômetro Raman dispersivo (modelo P-1, Lambda Solutions, Inc., MA, EUA, Figura 14b). O equipamento utiliza um laser de diodo multimodo estabilizado, sintonizado em 830 nm (infravermelho próximo), obtendo-se na saída do sistema óptico cerca de 350 mW em 830 nm. Um cabo de fibra óptica sonda Raman foi utilizado como elemento de entrega da

radiação à amostra e coleta do sinal emitido pela amostra. O diagrama de blocos do espectrofotômetro Raman pode ser visto na Figura 13a.

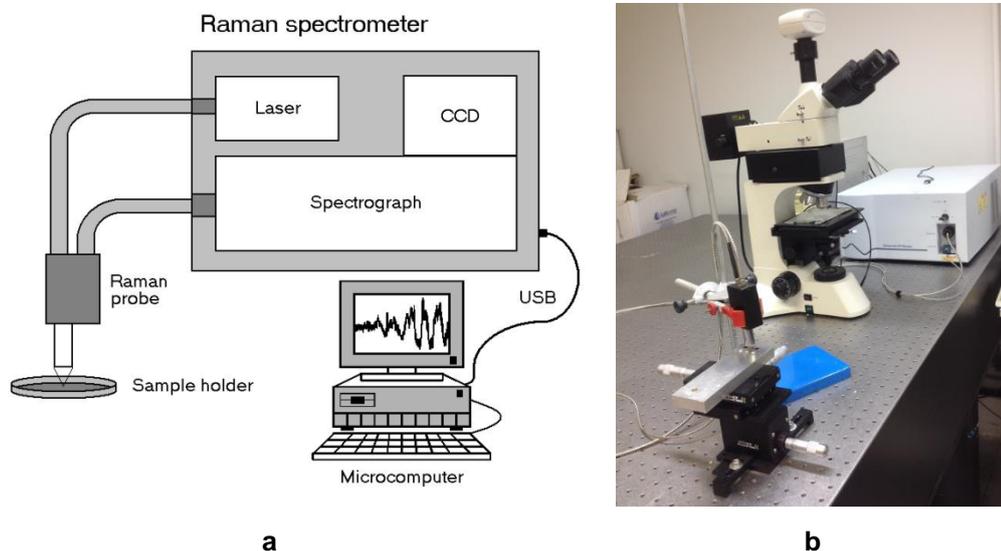


Figura 14. a) Diagrama de blocos. b) Imagem do sistema.

O elemento dispersor de luz, integrado ao espectrômetro, possui resolução de aproximadamente  $2 \text{ cm}^{-1}$ . A faixa espectral útil compreende de  $400$  a  $1800 \text{ cm}^{-1}$ . A detecção do sinal luminoso espalhado pela amostra é efetuada por uma câmera CCD *back thinned, deep-depletion*  $1340 \times 100 \text{ pixels}$  refrigerada por elemento termoelétrico (Peltier) ventilado, atingindo uma temperatura de trabalho de  $-75^\circ\text{C}$ . O espectrômetro foi calibrado em deslocamento Raman e resposta espectral.

A aquisição e o armazenamento dos espectros é realizada por um microcomputador PC utilizando o software RamanSoft (Lambda Solutions, Inc., MA, EUA), que controla (via conexão USB) o tempo de exposição do detector e o número de aquisições por amostra, e o armazenamento dos espectros para posterior análise e interpretação. O tempo de exposição para a obtenção dos espectros foi definido em 10 s (1 s e 10 acumulações) e os espectros foram coletados em triplicata.

Os espectros coletados pela sonda Raman no porta amostras foram pré-processados. Primeiramente os espectros Raman foram submetidos à retirada manual de picos de raios cósmicos e a remoção da fluorescência de fundo, com a posterior normalização pela área sob a curva (normalização norma 1). Em seguida, foi aplicada a técnica de análise dos componentes principais (PCA), visando

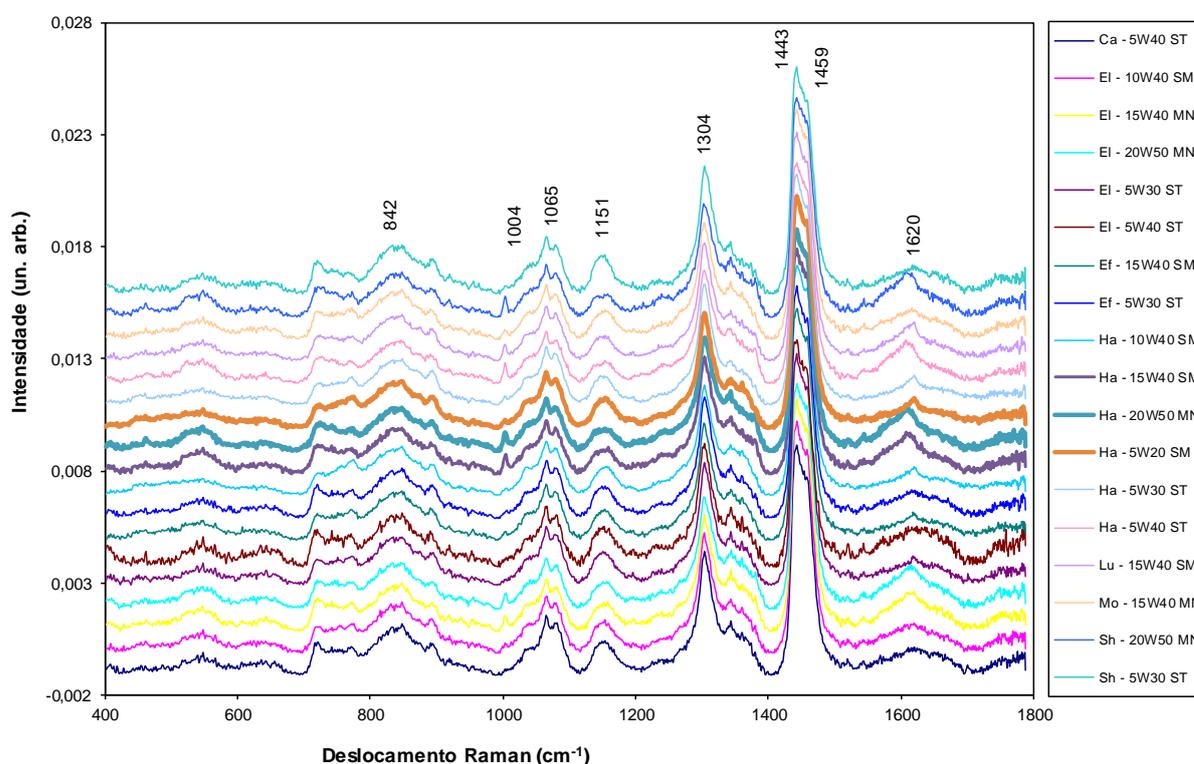
reconhecimento de padrões e análise discriminante das amostras em grupos de acordo com suas semelhanças espectrais.

Os *loadings* e escores da PCA foram utilizados a fim de localizar as diferenças espectrais entre os óleos em função das especificações SAE, promovendo informação que forneça separação entre os grupos em função de diferenças na constituição dos óleos, e uma função discriminante tipo Mahalanobis ou quadrática foi aplicada a fim de efetivar a separação dos óleos em função de sua classificação SAE.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Espectros Raman das amostras de óleo lubrificante

A Figura 15 apresenta os espectros Raman médios dos óleos lubrificantes utilizados no estudo. Estes espectros possuem picos referentes à sua constituição química básica (óleo base) e picos em posições diferentes tendo em vista as diferenças nos parâmetros SAE e graus API.



**Figura 15. Espectros Raman médios dos óleos utilizados no estudo.**

**Legenda: un.arb.: unidade arbitrária;  $\text{cm}^{-1}$ : número de onda. A identificação do fabricante das amostras dos óleos, como mostra a tabela à direita do gráfico, foi feita por código, isto é, Ca, El, Ef, Ha, Lu, Mo e Sh visando preservar o nome do fabricante.**

Os picos Raman do óleo referem-se às vibrações moleculares de seus constituintes básicos, principalmente hidrocarbonetos. As principais bandas Raman que aparecem nos óleos são atribuídas às vibrações de carbono (deformações angulares e axiais – estiramentos e dobras no plano e fora do plano). Entre 1600 e 1800  $\text{cm}^{-1}$  destaca-se a banda próximo de 1620  $\text{cm}^{-1}$ . Esta banda corresponde à vibração de estiramento C=C de moléculas olefínicas. Esta banda pode ter um deslocamento de 30 a 50  $\text{cm}^{-1}$  se a ligação C=C é conjugada com outra ligação

dupla, uma vez que esta banda é sensível ao número de ligações duplas (BAETEN et al., 1998; BAYLEY, 1972). A banda Raman com picos entre 1440 e 1460  $\text{cm}^{-1}$  é a mais forte que aparece nos óleos. Corresponde a dois picos atribuídos às vibrações de deformação CH ( $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ ). Na região de 1300  $\text{cm}^{-1}$  são mostradas várias bandas, com destaque para o pico em 1304  $\text{cm}^{-1}$ , atribuído à vibração de deformação de torção em fase do metileno. Picos Raman na região de 400 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  (842, 1065 e 1151  $\text{cm}^{-1}$ ) mostram picos característicos de vibração C-C esqueletal (BAETEN et al., 1998; BAETEN et al., 1996). As cadeias de hidrocarbonetos são caracterizadas por uma série de bandas devido à vibração de ligações C-C de esqueleto, porém essas bandas não fornecem informações adicionais para a identificação da cadeia de carbono. A banda bem estreita com pico em 1004  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída à vibração de respiração do anel aromático.

#### **4.2 Espectro Raman do óleo separado por tipo**

A Figura 16 apresenta os espectros Raman médios dos óleos lubrificantes separados em função do tipo (mineral, semi-sintético e sintético) de acordo com a informação do rótulo de cada produto. Observou-se diferenças espectrais principalmente nos picos em 543, 720, 1003 e 1618  $\text{cm}^{-1}$  dependendo do tipo. Os óleos semi-sintéticos e sintéticos possuem picos em 543 e 720 e que podem ser atribuídos a diferenças decorrentes dos aditivos utilizados em função do grau API de cada amostra, já que os óleos semi-sintéticos e sintéticos são mais nobres em termos de composição que os óleos minerais.

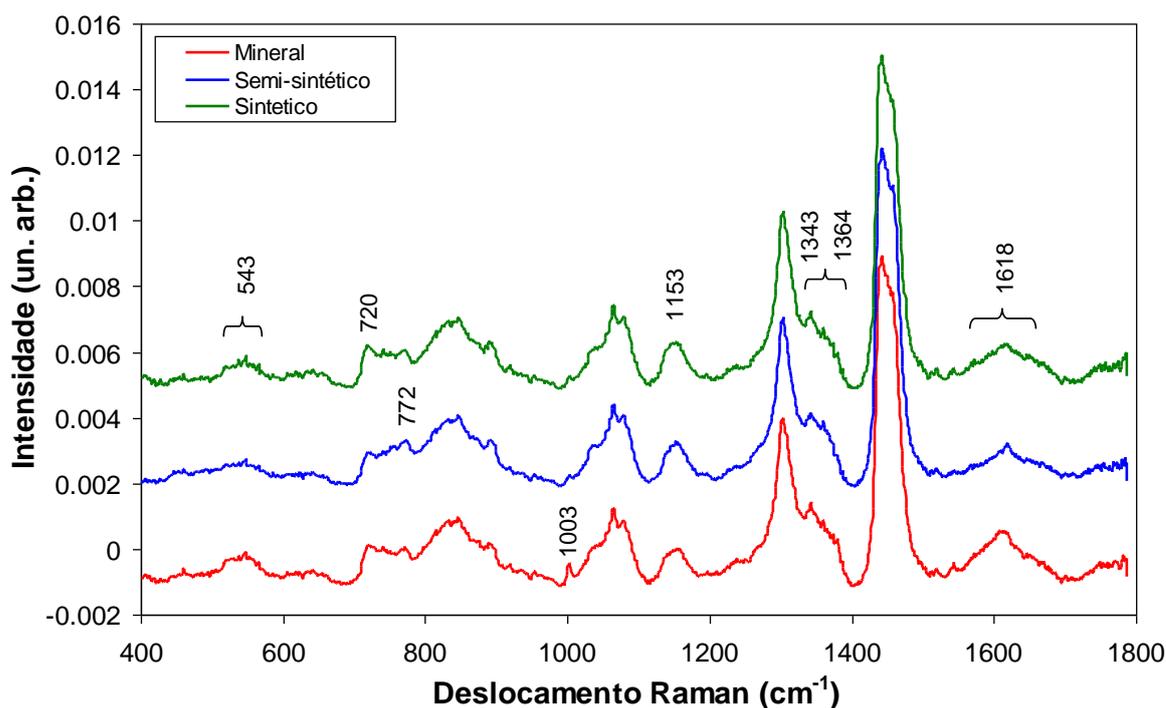


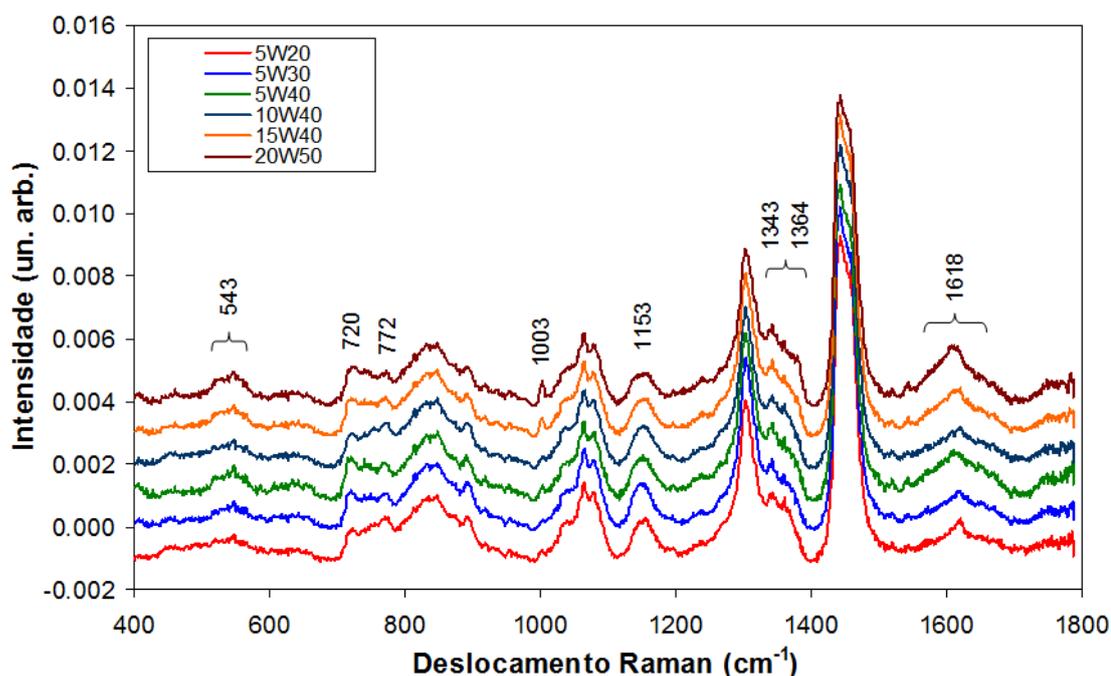
Figura 16. Espectros Raman médios dos óleos separados em função do tipo (mineral, semi-sintético e sintético).  
 Legenda: un.arb.: unidade arbitrária;  $\text{cm}^{-1}$ : número de onda.

### 4.3 Análise dos espectros Raman visando caracterizar os parâmetros SAE

Inicialmente foi verificada a caracterização dos óleos em termos dos parâmetros SAE relacionados à viscosidade. A Figura 17 apresenta os espectros Raman dos óleos agrupados em função da sua especificação de viscosidade baseada na informação do rótulo de cada produto. Verificou-se que existem diferenças espectrais devido à viscosidade, com intensidades diferentes nos picos em 543, 720, 772, 1003, 1153, 1343, 1364 e 1618  $\text{cm}^{-1}$ . Particularmente nos picos 720 e 1618  $\text{cm}^{-1}$ , aparenta haver uma semelhança entre o óleo sintético e mineral.

As causas prováveis que provocaram as diferenças espectrais podem estar relacionadas à presença de aditivos ou mesmo dos marcadores de cada fabricante.

A ANP define como óleo lubrificante semissintético, para fins de registro e rotulagem, o produto que possui os óleos básicos mineral e sintético em sua formulação, com teor em massa igual ou superior a 10% de óleo básico sintético.

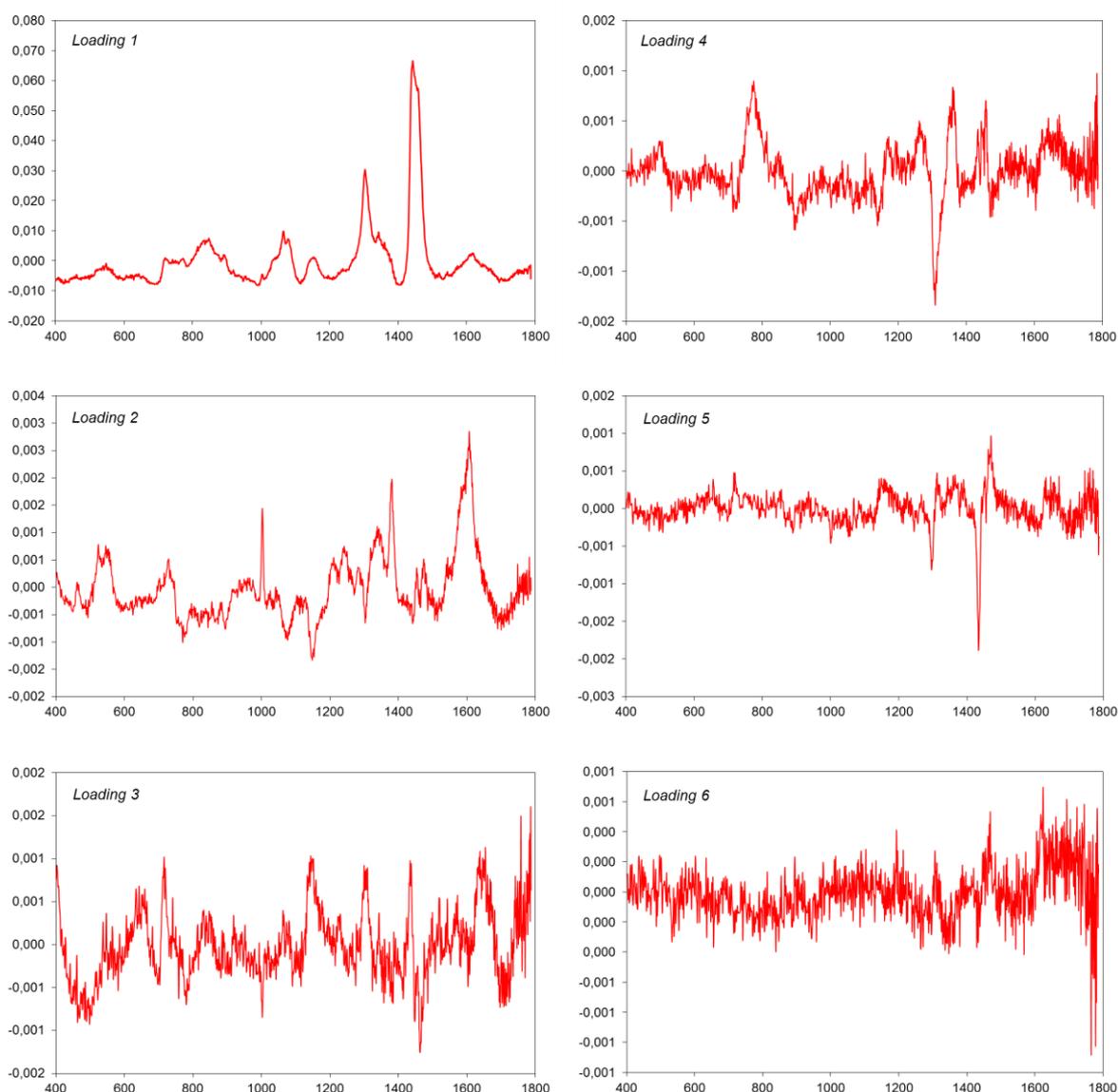


**Figura 17. Espectros Raman médios das amostras de óleos de diferentes especificações SAE. Legenda: un.arb.: unidade arbitrária;  $\text{cm}^{-1}$ : número de onda.**

#### 4.3.1 Separação dos óleos em função do tipo e das especificações SAE via PCA

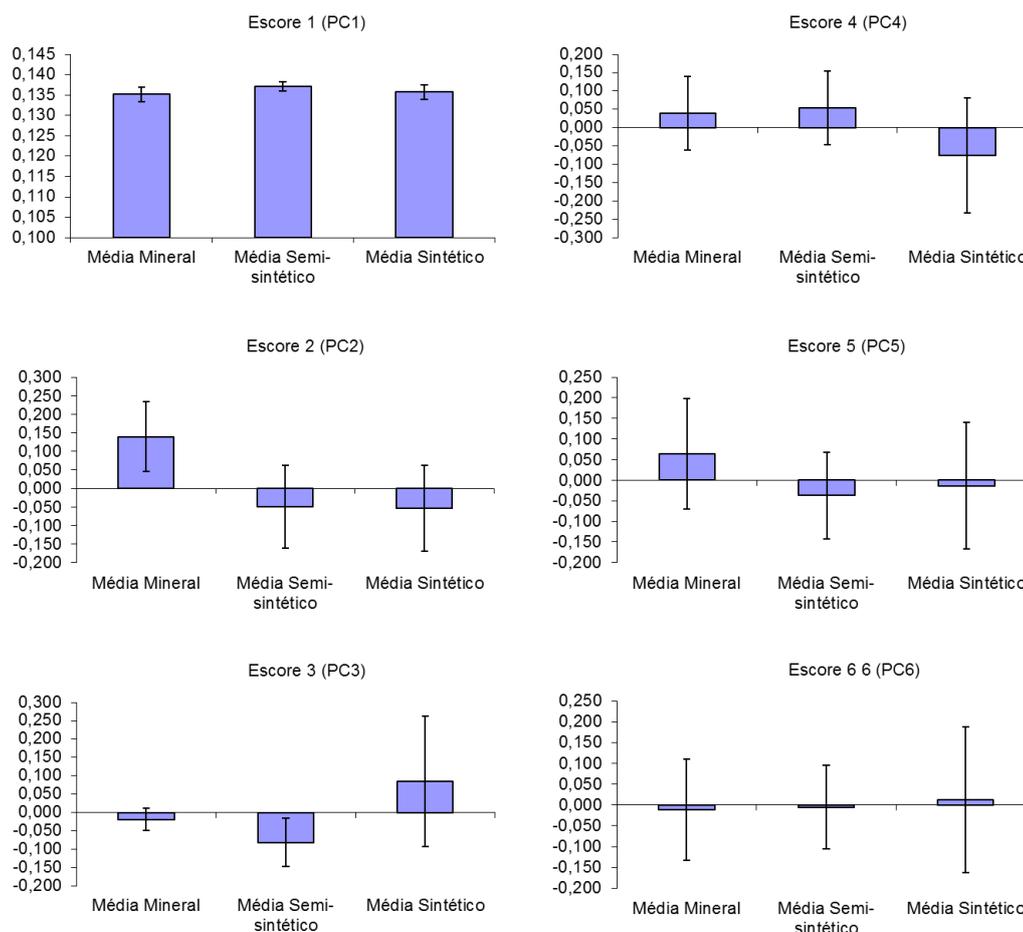
Os espectros Raman foram submetidos à técnica PCA a fim de agrupá-los em função das especificações SAE. Esse agrupamento ocorre em função das semelhanças espectrais entre os óleos com as mesmas especificações, já que a técnica PCA tem a capacidade de identificar as variações espectrais que mais ocorrem entre os grupos de óleos em função de suas diferenças de viscosidade e desta forma promover o agrupamento de variações que são semelhantes nos grupos.

As Figuras 18 e 19 apresentam os *loadings* da PCA (espectros) e os escores (componentes principais - PCs) após a decomposição dos espectros. Estes *loadings* da PCA possuem picos Raman nas posições referentes às diferenças na composição química de cada amostra de óleo. Os escores (componentes principais - PCs) representam as intensidades de cada escore em reconstruir o espectro original.



**Figura 18. Loadings dos componentes principais PC1 a PC6 com os picos indicando as diferenças espectrais entre os óleos lubrificantes com diferentes especificações SAE. Legenda: un.arb.: unidade arbitrária;  $\text{cm}^{-1}$ : número de onda.**

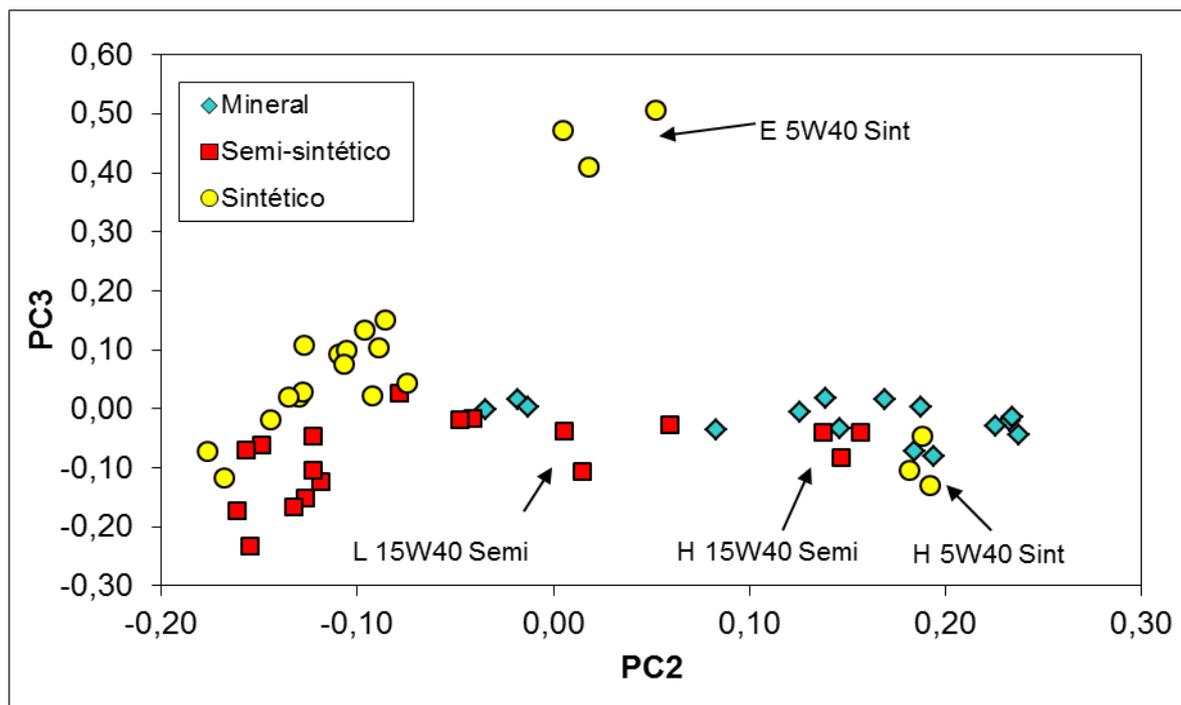
Os *loadings* da PCA possuem picos Raman nas mesmas posições dos picos das amostras de óleo e também nas posições das diferenças que estes possuem em função da sua composição. Os picos que variaram na Figura 1, que são os picos em 842, 1004, 1065, 1151, 1304, 1443, 1459 e 1620  $\text{cm}^{-1}$ , aparecem nos *loadings* 2 a 5, o que demonstra que estes componentes principais se referem aos constituintes dos aditivos utilizados. O *loading* 6 não possui informação espectral relevante que possa ser interpretada.



**Figura 19. Escores (componentes principais) PC1 a PC6, representando a intensidade de cada *loading* em cada grupo.**

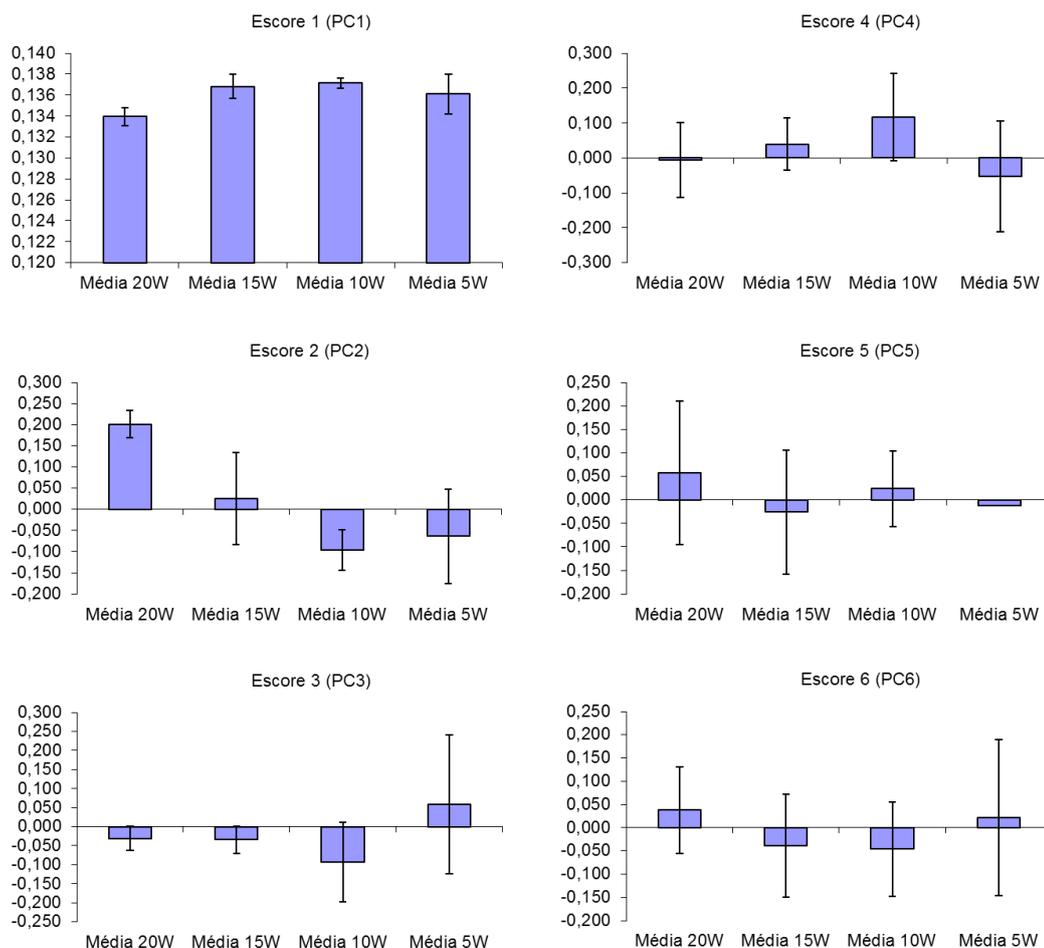
A Figura 20 a seguir apresenta a plotagem dos componentes principais PC2 e PC3 com o objetivo de identificar as diferenças destes em cada um dos grupos de amostras e classificá-las em função do tipo: mineral, semi-sintético e sintético. Verificou-se que há um agrupamento dos óleos, sendo os minerais e semi-sintéticos localizados na parte inferior e os óleos sintéticos na parte superior e à esquerda.

Observa-se que a amostra E 5W40 Sint está em posição bastante destacada das outras amostras do mesmo tipo de óleo (sintético). Isto demonstra que a amostra pode estar fraudada ou não contém os aditivos previstos para esta classificação SAE, o que aumenta a capacidade da técnica Raman em identificar desvios de especificação.



**Figura 20. Plotagem dos escores da PCA a partir dos tipos (mineral, semi-sintético e sintético) visando a discriminação dos óleos lubrificantes.**

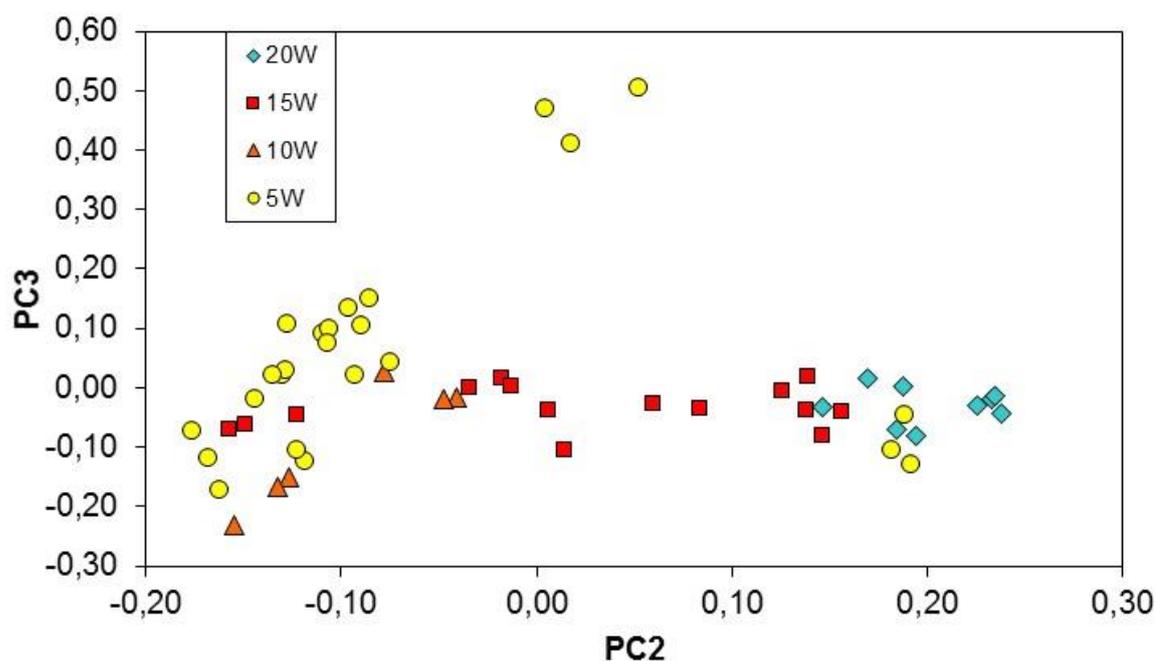
A Figura 21 apresenta os componentes principais de PC1 a PC6 após a decomposição dos espectros. Esta decomposição pelas especificações 20W, 15W, 10W e 5W referem-se a aplicações para baixas temperaturas, isto é, são os óleos chamados de óleos de inverno.



**Figura 21. Escores (componentes principais) PC1 a PC6 dos grupos separados em função das especificações SAE (5W, 10W, 15W e 20W).**

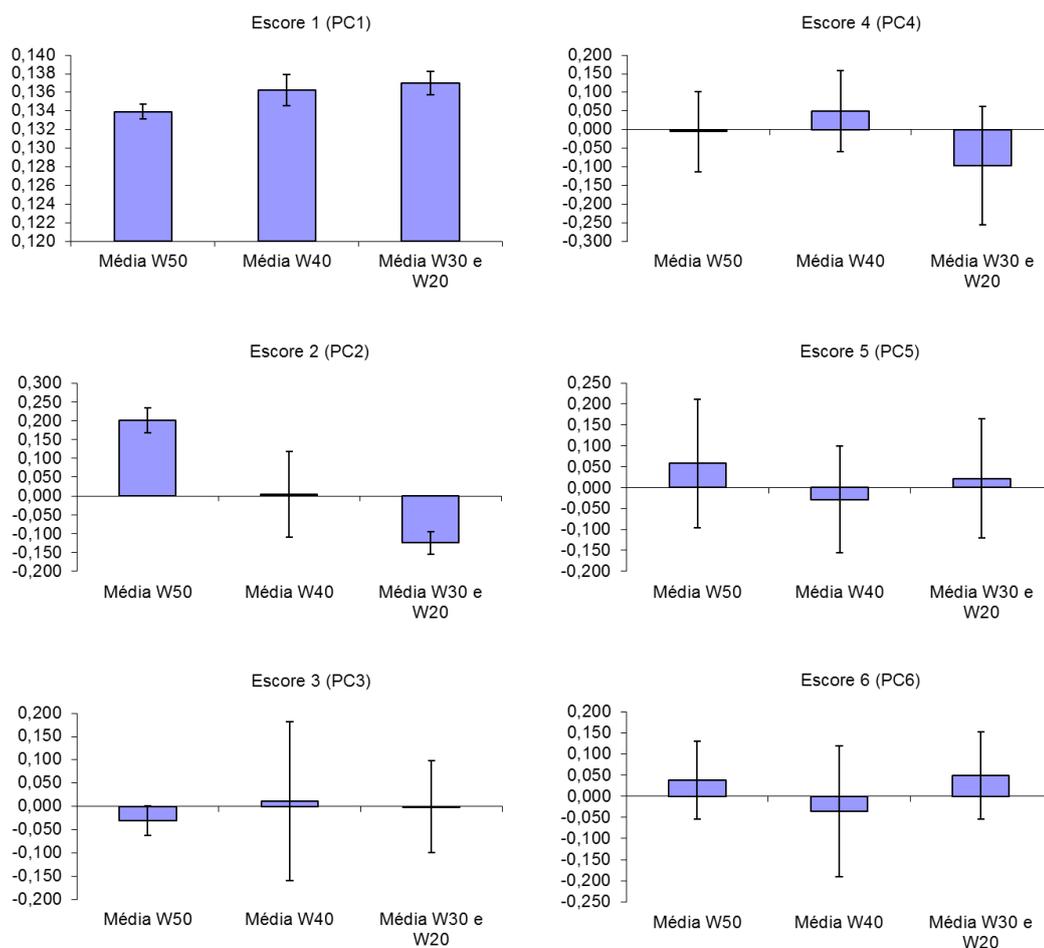
A Figura 22 apresenta a plotagem dos componentes principais PC2 e PC3 com o objetivo de identificar as diferenças nas amostras e classificá-las em função da especificação SAE 5W, 10W, 15W e 20W. Verificou-se que há um agrupamento dos óleos SAE 5W e 10W e 15W distribuídos da esquerda à direita, sendo 20W totalmente à direita.

Observa-se que existem duas amostras tipo 5W afastadas do grupo de mesma especificação agrupado no lado inferior esquerdo do gráfico, o que pode sugerir que estas duas amostras estão fora da especificação, haja visto que a pesquisa de qualidade da ANP indicou que aproximadamente 6% das amostras da referida pesquisa não estavam conformes em referência à viscosidade (ANP, 2016).



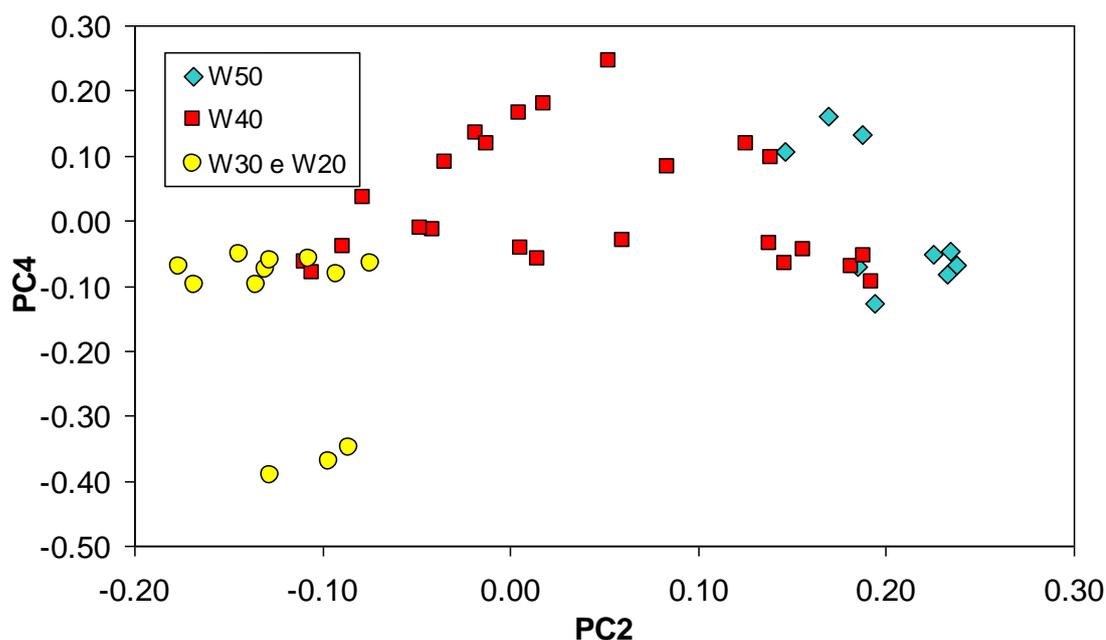
**Figura 22. Discriminação dos óleos lubrificantes utilizando os escores da PCA a partir das especificações SAE (5W, 10W, 15W e 20W).**

A Figura 23 apresenta os componentes principais de PC1 a PC6 após a decomposição dos espectros. Esta decomposição pelas especificações W20, W30, W40 e W50 referem-se a aplicações para temperaturas mais altas, isto é, são os óleos chamados de óleos de calor.



**Figura 23. Escores (componentes principais) PC1 a PC6 dos grupos separados em função das especificações SAE (W50, W40, W30 e W20).**

Nota-se também na Figura 24 que o uso do Raman permitiu diferenciar os óleos em relação à especificação SAE, separando os óleos de diferentes viscosidades para altas temperaturas, sendo W20 e W30 à esquerda, W40 na parte superior e W50 à direita.



**Figura 24. Discriminação dos óleos lubrificantes utilizando os escores da PCA a partir das especificações SAE (W50, W40, W30 e W20).**

Estas informações, obtidas nos espectros Raman, são importantes e úteis para realizar a discriminação dos tipos de óleos em função das especificações SAE. Os *loadings* dos componentes principais indicam os picos que apresentam as diferenças nos grupos e os escores dos componentes principais indicam as intensidades destas diferenças. Portanto, estas intensidades podem ser usadas para discriminar as diferenças da constituição química dos óleos, e assim promover um controle de qualidade.

Foi realizada uma coleta de espectros Raman de duas amostras de óleo 5W40, sendo uma amostra de óleo sem uso e outra amostra de óleo retirado do cárter após o veículo ter percorrido 222 km em sua segunda troca de óleo (Figura 25a e Figura 25b). Importante registrar que como o veículo não era zero km havia óleo remanescente no cárter. Na Figura 26 nota-se claramente que a amostra 222 km já apresenta alta fluorescência, onde os picos Raman são sobrepostos pela fluorescência. Em vista disso a amostra depois de percorridos 10.000km (revisão do veículo) não foi ensaiada. Portanto, neste experimento, ficou demonstrado ser inviável utilizar-se a espectroscopia Raman com excitação em 830 nm para definir

parâmetros comparativos entre amostras de óleos lubrificantes automotivos usados e que contém componentes carbonizados devido à queima do combustível.

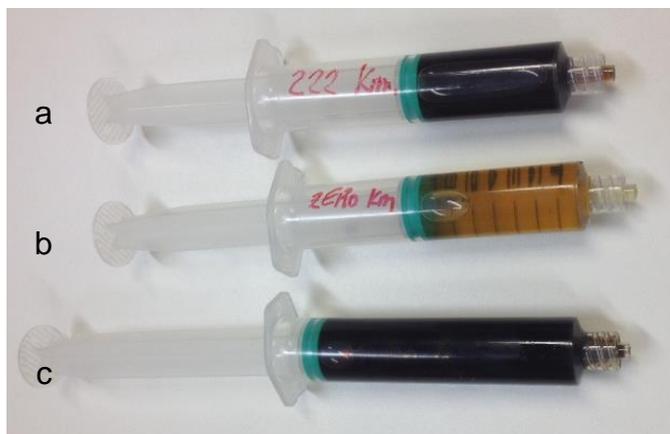


Figura 25. a) percorridos 222 km. b) sem uso, c) percorridos 10.000 km.

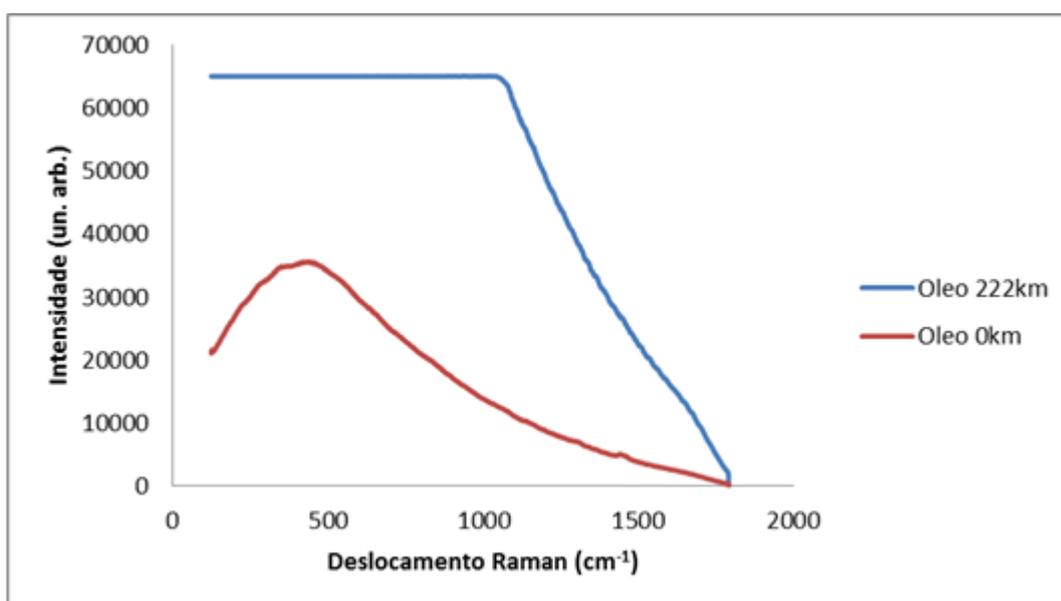


Figura 26. Espectros Raman de duas amostras de óleo 5W40

#### 4.4 Classificação dos óleos via análise discriminante

A Tabela 7 abaixo apresenta os resultados em relação a três tipos de análise de desvio, utilizando funções: classificação linear, quadrática e mahalanobis, e considerando agrupamento em três tipos: por origem do óleo (mineral, sintético ou

semi-sintético), pela condição de uso - óleos de inverno (5W, 10W, 15W, 20W) e pela condição de uso - óleos de calor (20W, 30W, 40W, 50W).

O desvio obtido na análise dos PCA ao se aplicarem diferentes funções apresentou na análise por função quadrática desvios entre 4,2% e 10,3%. Considerando-se que a ANP no ano de 2014 identificou no seu Relatório Anual desvio de Qualidade em 12,7% nas amostras analisadas, sendo que aproximadamente 50% dos desvios foram devido à viscosidade cinemática, demonstra-se que os resultados obtidos pela espectroscopia Raman foram bastante satisfatórios.

Num sistema de qualidade a técnica Raman poderá identificar, em análise preliminar, quais amostras apresentam desvios acima do máximo permitido, eliminando as amostras conforme de ensaios complementares tradicionais onerosos e demorados.

Os resultados obtidos são igualmente relevantes devido a terem sido obtidos num pequeno numero de amostras, sendo que o desvio poderá ser reduzido em função do aumento da quantidade de amostras.

Agrupamento	Classificação Linear	Quadrática	Mahalanobis
Mineral, sintético e semi-sintético	20,4%	10,3%	20,9%
W20, W30, W40, W50	21,1%	10,0%	21,9%
5W, 10W, 15W, 20W	30,4%	4,2%	30,7%

**Tabela 7. Erros com base nas diversas funções.**

#### 4.5 Trabalhos futuros

Para se ter uma capacidade mais ampla de identificação de diversos óleos é importante estabelecer um banco de dados com os espectros Raman com o maior número de amostras. Isso será possível com o desenvolvimento de outros trabalhos neste campos de forma a produzir uma literatura para tal fim. Fica também como proposição de futuros trabalhos a realização de experimentos com amostras em outras temperaturas que não somente a temperatura ambiente.

Os resultados obtidos na análise das amostras para o experimento dos padrões API será objeto de trabalho futuro visto que não foi possível obter padrões

espectrais dos aditivos. Este trabalho futuro irá propor analisar como estes aditivos estão presentes nos óleos lubrificantes e como se relacionam com a especificação SAE. A avaliação dos espectros Raman dos aditivos e sua presença nas amostras de óleos novos e usados permitirá identificar sua presença, quantidade e determinar a composição final do óleo para fins de controle de qualidade.

## 5 CONCLUSÃO

Os picos encontrados na avaliação dos óleos de diferentes especificações SAE foram encontrados em pelo menos 8 posições, mostrando que a espectroscopia Raman permite identificar e separar os óleos em função das especificações. Além disso, foi possível identificar as diferenças espectrais tanto pelo tipo de óleo (mineral, sintético e semi-sintético) quanto pela especificação SAE.

Alguns resultados se mostraram menos assertivos na identificação do tipo de óleo, porém pode-se observar nitidamente que os óleos sintéticos e semi-sintéticos tendem a se agrupar em separado dos óleos de origem mineral. A taxa de acerto neste caso foi acima de 80%.

Na avaliação pela viscosidade dos óleos 5W, 10W, 15W e 20W observou-se uma separação com assertividade da ordem de 60%. Para a avaliação da viscosidade dos óleos W20, W30, W40 e W50 ficou bastante nítida a diferenciação entre os mesmos com grau de assertividade acima de 90%.

Este trabalho evidenciou que as diferenças podem ser determinadas pela técnica Raman e que elas se referem à diferença na composição dos óleos.

Como os picos Raman estão relacionados à composição química de cada amostra, pequenas variações na composição desses materiais foram observadas na espectroscopia Raman.

A técnica Raman apresenta-se como um método analítico promissor para a utilização em sistemas de análise qualitativa de óleos lubrificantes, por não destruir a amostra e apresentar resultados *on line*, fornecendo uma importante ferramenta em sistemas de controle de qualidade e de órgãos normativos e agências reguladoras.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR ISO9001, Sistema de Gestão da Qualidade – Requisitos, Rio de Janeiro, 2008.

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, site <http://www.anp.gov.br/>, acessado em 01 de dezembro de 2016.

API – AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, site [www.api.com](http://www.api.com) acessado em 18 de outubro de 2016.

AZEVEDO, J. B., CARVALHO, L. H., FONSECA, V. M., Propriedades reológicas de óleos lubrificantes minerais e sintéticos com degradação em motor automotivo, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB, 2005.

BAETEN, V., HOURANT, P., MORALES, M.T. APARÍCIO, R. Oil and fat classification by FT-Raman spectroscopy. J. Agric. Food Chem. 1998, 46, 2638–2646.

BAETEN, V. MEURENS, M., MORALES, M.T., APARÍCIO, R. Detection of virgin olive oil adulteration by Fourier transform Raman spectroscopy. J. Agric. Food Chem. 1996, 44, 2225–2230.

BAIN & COMPANY, Potencial de diversificação da indústria química brasileira – Relatório 3 – Óleos lubrificantes, Estudo financiado pelo BNDES, novembro de 2014, Rio de Janeiro.

BAYLEY, G.F, HORVAT, R.J., Raman spectroscopic analysis of the cis=trans isomer composition of edible vegetable oils. J. Am. Oil Chem. Soc. 1972, 49, 494-498.

BEBER, S. J. N., Princípios de Custeio: uma nova abordagem, XXIV ENEGEP Florianópolis, SC, Brasil, 03 a 05 de novembro de 2004.

BORGES NETO, W., Parâmetros de qualidade de lubrificantes e óleo de oliva através de espectroscopia vibracional, calibração multivariada e seleção de variáveis, Campinas, SP, 2005.

BORIN, A., POPPI, R. J., Multivariate quality control of lubricating oils using Fourier transform infrared spectroscopy, J. Braz. Chem. Soc. 2004, 15, 570-576.

CAMARA, A. M., PERES, B. R., CHRISTIANINI, R. Z., Manutenção e Lubrificação de Equipamentos - Óleos lubrificantes automotivos, UNESP, setembro de 2010.

CANCHUMANI, G. A. L., Óleos lubrificantes usados: um estudo de caso de avaliação de ciclo de vida do sistema de rerrefino no Brasil, OPPE/UFRJ, março de 2013.

CASTRO JUNIOR, M. B. , Vantagens do uso de filtro de óleo ecológico para redução dos custos de manufatura e proteção ambiental, Escola de Engenharia Mauá, São Caetano do Sul, 2013.

CERQUEIRA, C. P. Estudo do reaproveitamento energético de óleos lubrificantes usados. Dissertação (Mestrado em regulação da indústria de energia), Universidade Salvador, Salvador, 2004.

CHAIB, E. B. D., Proposta para implementação de sistema de gestão integrada de meio ambiente, saúde e segurança do trabalho em empresas de pequeno e médio porte: um estudo de caso da indústria metal-mecânica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, 2005.

DIAMANTARAS, K. I., KUNG, Y., Principal Component Neural Networks: Theory and Applications. New York, 1996.

FLATOUT, site [http://www.flatout.com.br/wp-content/uploads/2014/11/IMG\\_0723.jpg](http://www.flatout.com.br/wp-content/uploads/2014/11/IMG_0723.jpg), acessado em 20 de outubro de 2016.

HINRICHS, R., VASCONCELLOS, M.A.Z., Espectroscopia micro-Raman, Instituto de Geociências da UFRGS, 2010.

JOHNSON, D.W., Application of Raman Spectroscopy to Lubricants, Lubricated Surfaces and Lubrication Phenomena, Chemistry Faculty Publications 2011, Paper 41, [http://ecommons.udayton.edu/chm\\_fac\\_pub/41](http://ecommons.udayton.edu/chm_fac_pub/41).

JULIÃO, J. C., Estudo comparativo de óleos lubrificantes básicos minerais, Revista da Graduação. ISSN 1983-1374, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2011.

KIMURA, R. K. Uso da técnica de análise de óleo lubrificante em motores diesel estacionários, utilizando-se misturas de biodieseis e diferentes níveis de contaminação do lubrificante. 129f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2010.

KIPERSTOK, A., Tendências ambientais do setor automotivo: prevenção da poluição e oportunidades de negócio, Professor Adjunto Departamento de Hidráulica e Saneamento Universidade Federal da Bahia Rede de Tecnologias Limpas da Bahia – TECLIM, 2000.

LANZA, M. D. S., Avaliação do tipo de cerâmica e protocolo de ativação no grau de conversão de cimentos resinosos por meio da espectroscopia Raman, Universidade de São Paulo, Bauru, 2012.

LIMA, K. C. V., Qualidade de Gasolinas Automotivas através de espectroscopia vibracional FT-Raman combinada com correlação 2D generalizada, Universidade Federal do Ceará, 2005.

MARTINS, J. C., Avaliação da técnica de espectroscopia Raman aplicada à análise de qualidade de gasolina C, Universidade Santa Cecília dos Bandeirantes UNISANTA, 2016.

MARTINS, R. A., NETO, P. L. O. C., Indicadores de desempenho para um sistema de gestão da qualidade total, Universidade Federal de São Carlos, Dezembro de 1988, v.5, n.3, p. 298-311.

NASCIMENTO, C. A. O., MOROLL, L. F. L., Petróleo: energia do presente, matéria-prima do futuro?, Rev. USP, 2011, 89.

BORGES NETO, W., Parâmetros de qualidade de lubrificantes e óleo de oliva através de espectroscopia vibracional, calibração multivariada e seleção de variáveis, Campinas, SP, 2005.

OLEO PARA CARROS (2016) site <https://www.carrodegaragem.com/oleo-certo-para-cada-motor-como-saber-carro-tabela/>, acessado em 01 de dezembro de 2016.

PEREIRA, F. M. V., Potencialidades da Espectroscopia de raios-X combinada à Quimiometria para o controle de qualidade de tintas e produtos relacionados, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, setembro de 2007.

PROFITO, F. J. Modelagem unidimensional do regime misto de lubrificação aplicado a superfícies texturizadas. 193f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

RECABERREN, R. A. P., Influencia do óleo lubrificante na transferência de calor em um compressor hermético alternativo, Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

RODRIGUES, A. D. G., GALZERANI, J. C., Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades, Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, Brasil, publicado em 07/12/2012.

RUSCHEL, C. F. C., HUANG, C. T., SAMIOS, D., et al., Análise exploratória aplicada a espectros de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR) de blendas de biodiesel/diesel. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS, Brasil, 2014.

SILVA, A. E. O. Transposição didática: a química dos óleos lubrificantes. 59f. Monografia (Trabalho de conclusão de curso) – Licenciatura em Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2011.

SILVA JUNIOR, J., Máquinas Térmicas, site <https://pt.slideshare.net/jsjbaiano/aulas-07-a-11-motores>, acessado em 04 de março de 2017.

SILVEIRA, E. L., CALAND L. B., MOURA, C. V. R., et al., Determinação de contaminantes em óleos lubrificantes usados e em esgotos contraminados por esses

lubrificantes, Departamento de Química, Universidade Federal do Piauí, Teresina - PI, Brasil, 2006.

SOUZA, M. S. M., Métodos analíticos para lubrificantes e isolantes. Química e Derivados, n 382, p. 20-28, 2000.

TEXACO, Chevron Brasil Ltda. - Fundamentos de lubrificação, p. 17-18, 2005.

TILLMANN, C. A. C., Motores de combustão interna e seus sistemas, Pelotas: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia; Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, Colégio Técnico Industrial de Santa Maria; Rede e-Tec Brasil, 2013.

TRISTÃO, J. A. M., JUNIOR, J. V. S., TRISTÃO, V. T. V., Gestão Ambiental de Resíduos de Óleos Lubrificantes: o Processo de Rerrefino, 2005.

VALDERRAMA, P., Avaliação de figuras de mérito de calibração multivariada na determinação de parâmetros de controle de qualidade em indústria alcooleira por espectroscopia no infravermelho próximo, UNICAMP, 2005.

WIDMAN (2015), site <http://www.widman.biz/English/Tables/J300.html>, acessado em 13 de setembro de 2016.