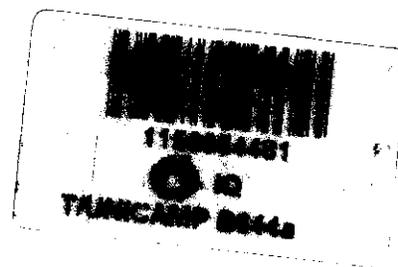


Universidade Estadual de Campinas  
Instituto de Química  
LAQQA- Laboratório de Quimiometria em Química Analítica



**“Aplicação de Quimiometria e Espectroscopia no Infravermelho no  
Controle de Qualidade de Lubrificantes”**

Dissertação de Mestrado

**Alessandra Borin**

**Orientador:** Prof. Dr. Ronei Jesus Poppi

Campinas  
2003

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

UNIDADE	I/O
Nº CHAMADA	TUNICAMP B644a
V	EX
TOMBO BC/	54481
PROC.	124103
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	29/10/03
Nº CPD	

BIB ID 295264

CM00186562-3

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA  
UNICAMP**

B644a

**Borin, Alessandra**

Aplicação de quimiometria e espectroscopia no infravermelho no controle de qualidade de lubrificantes / Alessandra Borin. -- Campinas, SP: [s.n.], 2003.

Orientador: Ronei Jesus Poppi.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Quimiometria. 2. Espectroscopia no infravermelho. 3. Lubrificantes. I. Poppi, Ronei Jesus. II. Universidade Estadual de Campinas. III. Título.

Dedico este trabalho  
aos meus queridos pais,  
Mauro Borin e  
Maria de Fátima Palma Borin.  
Obrigada pelo amor, pelo  
apoio e pela torcida  
em toda a minha trajetória.

“ Deus não joga dados com o mundo”  
Albert Einstein

## **AGRADECIMENTOS**

- Ao prof. Dr. Ronei Jesus Poppi pela paciência, orientação e amizade.
- Aos membros do grupo LAQQA pelo apoio e companherismo: Cleideane Zampronio, Eduardo Cerqueira, Fernando Barboza, Marcelo Sena, Leoberto Balbinot, Marcello Trevisan, Jez B. Braga, Waldomiro B. Neto, Silvio T. Lima, Juliana Paschoal, Paulo Pinto, Paulo Fidêncio.
- Ao prof. Dr. Alberto Luiz Serpa pelo apoio e pela oportunidade de realizar uma parceria com a empresa EATON – Divisão Transmissões – Valinhos e à Marcelo Ernesto da Engenharia de Qualidade da EATON pela dedicação, atenção e coleta das amostras de lubrificante de transmissão.
- À Paulo Bernardino e Gilberto L. Fregnani pela atenção e pela oportunidade de parceria com a empresa AGIP Lubrificantes e Wal Química.
- À Henrique L. Danenekas Filho pela atenção, pelo auxílio e oportunidade de parceria com a empresa RÁPIDO LUXO CAMPINAS na coleta das amostras de lubrificantes de motor de ônibus.
- À Vânia A. M. Casanova e Beatriz M. da Rocha da empresa Wal Química pela dedicação, atenção e doação dos lubrificantes AGIP e na realização das análises químicas.
- À técnica do Instituto de Química, Márcia Antonielli pela amizade e pelo auxílio nas análises de infravermelho.
- Ao órgão financiador CAPES que permitiu a realização deste projeto.

- Em especial as empresas que contribuíram neste projeto: AGIP Lubrificantes, EATON Divisão Transmissões Ltda - Valinhos, WAL QUÍMICA, RÁPIDO LUXO CAMPINAS e REPLAN.
- Agradecimentos também a CTPetro, processo nº 460261/01-0, pela premiação ao nosso projeto com a aquisição, para nosso laboratório, de um Espectrofotômetro no Infravermelho Médio (Fevereiro/2002).
- Extendo meus sinceros agradecimentos a todos meus queridos amigos, amigas, colegas, funcionários e professores do Instituto de Química UNICAMP, e todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho e na conclusão de mais uma etapa na minha vida. Muito Obrigada!

## Resumo

**Autor: Alessandra Borin**

**Orientador: Dr. Ronei Jesus Poppi**

Neste trabalho foram propostas metodologias qualitativas para avaliar o grau de degradação e o tipo do lubrificante e duas novas metodologias quantitativas para a determinação de contaminantes e parâmetros de qualidade como a viscosidade e número de base total (TBN). Essas metodologias baseadas na espectroscopia no infravermelho médio por reflectância total atenuada (ATR) e quimiometria podem ser empregadas no controle de qualidade de lubrificantes com o objetivo de tornar as análises mais rápidas, práticas, econômicas, seguras e eficientes.

Para uma determinação qualitativa das condições de lubrificantes de motor de ônibus foram empregadas as cartas de controle multivariadas ( $T^2$  e Q) onde foi possível detectar lubrificantes que ainda estavam em condições de uso e que não necessitavam ser trocados, evitando assim desperdícios. Para a determinação do tipo de lubrificante automotivo foi proposta a utilização da Análise de Componentes Principais (PCA) onde foi possível separar nitidamente quatro tipos de lubrificantes.

Para a quantificação dos contaminantes: água, etileno glicol e gasolina, presentes em lubrificantes automotivos foi empregada a calibração multivariada, no caso o método dos mínimos quadrados parciais com seleção de intervalos (i-PLS), relacionando espectros no infravermelho médio por ATR de amostras de lubrificante automotivo com suas respectivas frações mássicas de contaminantes presentes, obtendo-se resultados muito bons mesmo trabalhando com concentrações baixas.

No caso da determinação dos parâmetros de qualidade, foram relacionados os parâmetros de viscosidade a 100°C e número total de base com os espectros no infravermelho médio por ATR de lubrificantes de motor de ônibus e de transmissão automotiva também empregando a calibração multivariada por PLS obtendo-se resultados muito bons e com erros menores que 10%.

## **Abstract**

**Author:** Alessandra Borin

**Adviser:** Dr. Ronei Jesus Poppi

In this work qualitative methodologies were proposed to evaluate the degradation degree and the type of the lubricant, as well as, two new quantitative methodologies for the determination of pollutants and quality parameters as the viscosity and total base number (TBN). Those methodologies based on the mid infrared spectroscopy by attenuated total reflectance (ATR) and chemometrics can be used in the quality control of lubricants with the objective of turning the faster, practical, economical, safe and efficient.

For a qualitative determination of the bus motor lubricants the multivariate, the multivariate control quality charts ( $T^2$  and Q) were used to detect lubricants that still in conditions of the use and that those didn't need to be changed, avoiding wastes. For the determination of the automotive lubricants type, it was used the Principals Components Analysis method (PCA), being possible to separate four types of lubricants sharply.

For the quantification of the contaminants: water, glycol ethylene and gasoline, present in automotive lubricants the multivariate calibration was used, more particularly the Partial Least Square method (PLS) with selection of intervals (i-PLS), relating spectra in the mid infrared of automotive lubricant samples with your respective weight fractions of present contaminants. It was obtained very good results, even working with low concentrations of contaminants.

In the case of the determination of the quality parameters, it was related the viscosity at 100°C and total base number with the spectra in the mid infrared region of bus motor and of automotive transmission lubricants also using the multivariate calibration based on PLS . It was obtained good results, with relative errors below to 10%.

## CURRÍCULO VITAE

### Dados Pessoais

---

Alessandra Borin  
Data de Nascimento: 26/05/1978  
Valinhos- SP  
E-mail: aleborin@ig.com.br

### Formação Acadêmica

---

#### *Graduação*

Bacharelado em Química Tecnológica - UNICAMP – Dez/2001  
Licenciatura em Química – UNICAMP- Dez/2000

#### *Técnico*

Magistério – EESG Prof Cyro de Barros Resende – Dez/1995

### Experiência Profissional

---

ADERE Produtos Auto-Adesivos LTDA

Área: Desenvolvimento de Produto

Cargo: Química de Desenvolvimento – desde Novembro/2002

- Coordenação e Execução de Projetos de Desenvolvimento de Novos Produtos e de Modificação de Produtos junto ao Departamento de Produtos/Marketing ;
- Desenvolvimento de Novos Fornecedores junto ao Departamento de Compras;
- Acompanhamento de Produtos em Processo;
- Análise de Produtos da Concorrência e de Contra-tipos de matérias primas;
- Aplicação de Produtos, Atendimento a Clientes e Representantes;
- Coordenação e Elaboração de procedimentos, métodos de análises e demais documentos referentes ao Sistema de Qualidade (ISO 9001/2000) pertinentes ao Desenvolvimento.
- Coordenação e Interface em Projeto Empresa-Universidade;

### Experiência Acadêmica

---

- Monitoria em Química Experimental I – Instituto de Química – UNICAMP - Fev-Jul/2001
- Coordenação e aplicação de aulas Experimentais de Química para 3º ano Ensino médio do Projeto Iniciação Científica na Área de Educação: “A contribuição da experimentação em Química para a aprendizagem significativa” - E.E.P.S. Prof. José Leme do Prado – Valinhos – Jul/1999 – Jul/2000

### ***Conhecimentos em Informática***

---

- Windows, Linux, Excel, Word, Power Point, FrontPage, Outlook, OpenOffice, Matlab, Origin, Chewin;

### ***Cursos Extracurriculares***

---

- APG – Programa de Gestão Avançada – Amanakey- 60hs
- Introdução aos Processos Industriais – Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP – 60hs
- Análise de Injeção em Fluxo em Química Analítica (FIA) - UFSCar- São Carlos- SP – 30 hs
- Introdução ao SAS (Statistics Analysis System) – CENAPAD – UNICAMP - 30hs
- Introdução a Bioquímica da Nutrição – Instituto de Biologia – UNICAMP – 60hs
- Participação da 18ª e 19ª Semana de Engenharia de Alimentos – UNICAMP

### ***Outras Experiências e Prêmios***

---

- Projeto de Mestrado premiado pela CTpetro com a doação de um Espectrofotômetro ao Laboratório de Quimiometria em Química Analítica – processo nº 460261/01-0 e publicado no Jornal da UNICAMP Abril/2003
- Diploma de Honra ao Mérito – CRQIV de melhor desempenho como aluna de Química Tecnológica no período de 1998- 2001
- Responsável pela Criação da Homepage <http://laqqa.iqm.unicamp.br>
- Projeto Iniciação Científica - Área: Físico-Química – Instituto de Química –UNICAMP Bolsa CNPq/PIBIC- Fev/1998 – Jul/1999
- Monitora no 11º ENQA- Encontro Nacional de Química Analítica - UNICAMP - Set/2001
- Trabalho Voluntário de Coordenação e Aplicação de Aulas Experimentais de Química – 3ºano Ensino Médio- E.E.P.S.Prof José Leme do Prado – Valinhos –SP – 2ºSemestre/2000

### ***Participações em Congressos***

---

- Apresentação de trabalho na 25ª SBQ- Sociedade Brasileira de Química – Maio/2002- Poços de Caldas - MG
- Apresentação de trabalho de iniciação científica no Congresso de Bioquímica e Biologia Molecular- Caxambú - M.G - 1999 ; VI e VII Congresso Interno de Iniciação Científica PIBIC-CNPq –UNICAMP - 1998 / 1999

## Índice

<b>Capítulo 1- Breve Introdução sobre Lubrificantes.....</b>	<b>1</b>
1. Lubrificantes.....	3
1.1. A formulação de Lubrificantes.....	3
1.1.1. Aditivos para Óleos de Motor.....	5
1.1.2. Aditivos para Óleos de Engrenagens.....	7
1.2. Funções da Lubrificação.....	7
1.2.1. Lubrificação em Automotivos.....	8
1.2.2. Lubrificação nas Engrenagens.....	10
1.3. Controle de Qualidade de Lubrificantes.....	11
1.3.1. As Análises Químicas Mais Comuns para Óleos usados .....	12
1.3.2. Algumas Interpretações de Análises de Óleos Usados.....	12
<b>Capítulo 2- Fundamentos de Espectroscopia no Infravermelho.....</b>	<b>17</b>
2.1 Os princípios Básico da Espectroscopia no Infravermelho.....	19
2.2. Vantagens de Espectrometros com transformada de Fourier.....	20
2.3. Espectroscopia no Infravermelho de Reflexão Interna.....	20
2.4. Aplicações da Espectroscopia no infravermelho .....	22
2.5. A utilização da Espectroscopia na Análises de Óleos Lubrificantes.....	23
<b>Capítulo 3 – Quimiometria.....</b>	<b>27</b>
3.1 Organização dos Dados.....	29
3.2. Pré-Tratamento.....	30
3.2.1 Correção do Espalhamento Multiplicativo (MSC).....	30
3.2.2. Centrar na Média.....	31
3.3. Reconhecimento de Padrões.....	32
3.4. Análises de Componentes Principais – PCA.....	33
3.5. Cartas de Controle Multivariadas.....	36
3.5.1. Carta de Controle Multivariada Hotelling $T^2$ .....	36
3.5.2. Carta de Qualidade Multivariada Resíduos Q.....	38

3.6 Calibração Multivariada.....	41
3.6.1. Regressão por Mínimos Quadrados Parciais - PLS .....	41
3.6.1.1. Previsão .....	43
3.6.2. Número de Variáveis Latentes.....	44
3.6.3. Identificação de Amostras Anômalas.....	45
3.7. Seleção de Variáveis – utilizando o PLS por intervalos iPLS.....	47
<b>Capítulo 4 – Cartas de Controle Multivariada e Reconhecimento de Padrões.....</b>	<b>51</b>
4. Parte Experimental.....	53
4.1. Coleta das amostras.....	53
4.1.1. Lubrificantes Motor Automotivo à Gasolina.....	53
4.1.2. Lubrificantes de motor de Ônibus.....	53
4.2. Espectroscopia no Infravermelho.....	54
4.3. Resultados e Discussões.....	54
4.3.1. Classificação dos Lubrificantes - Reconhecimento de Padrões.....	54
4.3.1.1. Lubrificantes de motor automotivo .....	54
4.3.1.2. Lubrificantes de motor à gasolina novos e usados .....	58
4.3.2. Carta de Controle Multivariada para Lubrificante de Motor de Ônibus pelo parâmetro Viscosidade.....	60
<b>Capítulo 5 - Quantificação de Contaminantes em Lubrificante por Espectroscopia no Infravermelho e Quimiometria.....</b>	<b>65</b>
5. Parte Experimental.....	67
5.1 Contaminação de lubrificantes automotivos.....	67
5.2. Espectroscopia no Infravermelho.....	68
5.3. Resultados e Discussões.....	68
5.3.1. Calibração Multivariada do Lubrificante contaminado com Gasolina .....	68
5.3.1.1. Construção e Previsão de Modelos de Calibração Multivariada – Gasolina.....	70
5.3.2. Calibração Multivariada para Lubrificante contaminado com Etileno Glicol.....	71
5.3.2.1. Construção e Previsão de Modelos de Calibração –Etileno Glicol.....	73
5.3.3. Calibração Multivariada do Lubrificante contaminado com Água.....	75

5.3.3.1. Construção e Previsão de Modelos de Calibração –Água.....	77
--	----

**Capítulo 6 - Quantificação da Degradação em Lubrificantes por Espectroscopia no Infravermelho e Quimiometria.....**

6. Parte Experimental.....	81
----------------------------	----

6.1. Coleta de Lubrificantes de Caixa de Transmissão Automotiva.....	81
--	----

6.2. Coleta de Lubrificantes de motor de Ônibus.....	82
--	----

6.3. Espectroscopia no Infravermelho.....	82
---	----

6.4. Medida da Viscosidade das amostras – ASTM D445.....	83
--	----

6.5. Medida do Número Total de Basicidade (TBN) por Titulação Potenciométrica- ASTM D4739.....	84
--	----

6.6. Resultados e Discussões.....	84
-----------------------------------	----

6.6.1. Calibração Multivariada de Lubrificantes de Motor de Ônibus relacionado ao parâmetro de Qualidade TBN.....	84
---	----

6.6.2. Construção e Previsão do Modelo de Calibração Multivariada – Ônibus TBN.....	87
---	----

6.6.3. Calibração Multivariada de Lubrificantes de Motor de Ônibus relacionado ao parâmetro de Qualidade Viscosidade.....	88
---	----

6.6.4. Construção e Previsão do Modelo de Calibração Multivariada – Ônibus Viscosidade.....	90
---	----

6.6.5. Calibração Multivariada de Lubrificantes de Transmissão Automotivo relacionado ao parâmetro de Qualidade Viscosidade.....	91
--	----

6.6.6. Construção e Previsão do Modelo de Calibração Multivariada –Transmissão Viscosidade.....	92
---	----

<b>Conclusões.....</b>	<b>95</b>
------------------------	-----------

<b>Referência Bibliográficas.....</b>	<b>99</b>
---------------------------------------	-----------

# **CAPÍTULO I**

*Breve Introdução sobre Lubrificantes*

## CAPÍTULO 1. Breve Introdução sobre Lubrificantes

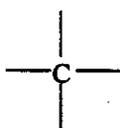
### 1. Lubrificantes

#### 1.1. A formulação de Lubrificantes [1]

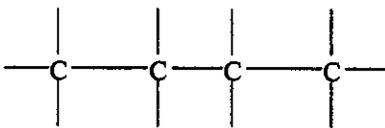
A formulação dos lubrificantes consiste em misturar, até a homogeneidade, uma combinação de Óleos Básicos e Aditivos, estudada e definida para garantir em exercício um nível de exigência adequado no campo de utilização ao qual o lubrificante é destinado.

Os óleos básicos representam o componente ainda preponderante na grande maioria dos lubrificantes. Os óleos minerais são os mais empregados em lubrificação. São obtidos do petróleo e, conseqüentemente, suas propriedades relacionam-se à natureza do óleo cru que lhes deu origem e ao processo de refinação empregado. Lembrando que o petróleo consiste fundamentalmente de carbono (C) e hidrogênio (H), sob a forma de **hidrocarbonetos**. Como cada série diferente de hidrocarbonetos é caracterizada por sua própria relação numérica entre átomos de carbono e hidrogênio, temos, por exemplo:

##### a) Composto da série parafínica

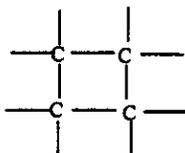


Metano

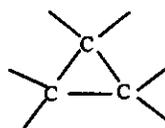


Butano

##### b) Série Naftênica (cicloparafinas)

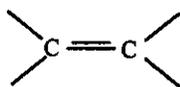


Ciclobutano



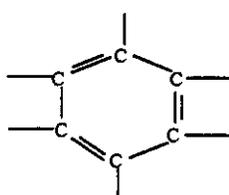
Ciclopropano

## c) Olefinas

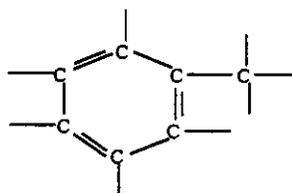


Etileno

## c) Aromáticos



Benzeno



Tolueno

Na produção de lubrificantes, o petróleo é submetido inicialmente à destilação primária inicial ou topeamento (topping), que vem a ser a remoção, por destilação, das frações mais leves. A seguir é feita a destilação a vácuo, separando-se as diversas frações.

A fração de óleos lubrificantes é submetida a tratamentos subsequentes, tais como remoção de parafina, remoção de asfalto, refinação ácida, refinação por solventes etc. Os óleos aromáticos não são adequados para fins de lubrificação. Os óleos lubrificantes minerais podem, então, ser classificados, de acordo com sua origem, em naftênicos e parafínicos [1].

Ainda hoje, um importante campo da lubrificação é a utilização dos óleos graxos adicionados a óleos minerais, dando origem aos chamados **óleos compostos**. Os óleos compostos são, portanto, óleos minerais aos quais se adiciona certa quantidade de produto orgânico (ácido oléico, óleo de banha etc), em geral 1% a 25%, podendo chegar até 30% da mistura.

Dentre os óleos básicos, estão também as **bases sintéticas** que se originaram das necessidades industriais e, especialmente militares, dos lubrificantes suportarem condições mais adversas possíveis. Os principais óleos sintéticos são: **ésteres de ácidos dibásicos**,

ésteres de organofosfatos, ésteres de silicatos, silicones, compostos de ésteres de poliglicol. [1,2]

Na formulação, além dos óleos básicos, também estão presentes as bases rerrefinadas, que são os produtos do tratamento químico de lubrificantes usados.

### 1.1.1. Aditivos para Óleos de Motor

Os Aditivos, que têm por objetivo melhorar as características físicas das bases, como os modificadores de viscosidade, melhoradores do ponto de mínima fluidez, anti-espuma ou demulsificantes, e também conferir novas propriedades cujo efeito final é de característica química como: anti-desgaste, detergentes, Dispersantes, anti-corrosivos, anti-oxidantes, agentes de Extrema Pressão, entre outros. [1-3]

#### A) Aditivos Extrema Pressão (EP)

- Compostos orgânicos contendo oxigênio (como ácidos carboxílicos, ésteres, cetonas etc)
- Compostos orgânicos contendo enxofre e oxigênio;
- Compostos orgânicos contendo cloro;
- Compostos orgânicos contendo cloro e enxofre;
- Compostos orgânicos contendo fósforo;
- Compostos orgânicos contendo chumbo.

#### B) Detergentes

- *Sulfonados* (como sais normais e básicos dos ácidos sulfônicos, hidrocarbonetos benzênicos alcoil-substituídos);
- *Fosfatados e/ou Tiofosfatados* (como sais metálicos e básicos dos ácidos fosfônicos ou tiofosfônicos);
- *Fenatos* (como sais metálicos normais e básicos de alcoois-fenóis, sulfetos de alcoil-fenol e produtos da combinação alcoil-fenol-aldeído);
- *Salicilatos alcoil-substituídos* (como os sais metálicos normais e básicos do ácido salicílico alcoil-substituído de radicais alcolílicos de cadeia longa).

**C) Dispersantes**

- Copolímeros (como éster carboxilato com funções polares como amina, imina, imida, hidroxila, éter, epóxido, éster fosforado, carboxila, anidrido ou nitrila);
- Polímeros de hidrocarbonetos tratados com vários reagentes para adquirirem funções polares;
- Alquenil succinimidas de cadeia longa n-substituídas;
- Amidas e poliamidas de elevado peso molecular;
- Ésteres e poliésteres de elevado peso molecular ;
- Sais orgânicos como ácidos sulfônicos de petróleo, ácidos organofosforados.

**D) Melhoradores de Índice de Viscosidade**

- Poliisobutenos;
- Polimetacrilatos;
- Copolímeros de Vinil-Acetato;
- Poliacrilatos;
- Poliestireno alcoilados.

**E) Antioxidantes**

- Compostos orgânicos que reduzem os peróxidos tais como sulfetos, dissulfetos, sulfóxidos, fosfitos, aminas, fenóis, celenetos e ditisfosfato de zinco.

**F) Inibidores de Corrosão**

- Ditiolfosfatos metálicos , especialmente diorgano-ditiolfosfato de zinco;
- Ditiocarbonatos metálicos, especialmente ditiocarbonatos de zinco;
- Terpenos sulfurados, tais como di-pentano sulfurado;
- Terpenos fosfo-sulfurados, tais como terebentina tratada com pentassulfeto de fósforo.

**G) Abaixadores de Ponto de Fluidez**

- Polimetacrilatos (copolímeros de alcoil-metacrilatos de vários comprimentos de cadeia);
- Poliacrilamidas;

- Copolímeros de Vinil carboxilato-dialcoil-fumaratos ;
- Etc.

Além destes há mais seis tipos de aditivos para lubrificantes : **inibidores de ferrugem, antiespumantes, antimanchas, anti-ruído (anti-stain), anti-ruído (anti-squawk) e protetor de velas** [1-3].

### 1.1.2. Aditivos para Óleos de Engrenagens

Os principais tipos de aditivos empregados em óleos para engrenagens são os seguintes:

#### A) Para reduzir os efeito do atrito

- antidesgaste e EP (extrema pressão);
- agentes antiespumantes.

#### B) Remoção de calor

- antioxidantes;
- antiespumantes.

#### C) Contenção de contaminantes

- antiferruginosos;
- antioxidantes.

## 1.2. Funções da Lubrificação

As principais funções dos lubrificantes são: reduzir a fricção entre superfícies, reduzindo assim o desgaste das mesmas, prevenir a corrosão e a ferrugem, atuar como refrigerante retirando o calor produzido pelo contato das peças, a limpeza do motor, entre outras. Dessa forma, a qualidade do óleo lubrificante é essencial para a preservação do desempenho e longevidade de máquinas. O uso de um lubrificante degradado pode causar desgaste mecânico, comprometimento das funções da máquina, bem como a geração de prejuízos irreversíveis e de alto custo.

### 1.2.1. A Lubrificação em Automotivos [4]

Em modelos comerciais de automóveis há diversos pontos de lubrificação: motor, 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 um esquema básico da circulação do óleo lubrificante em motores de automotivos.

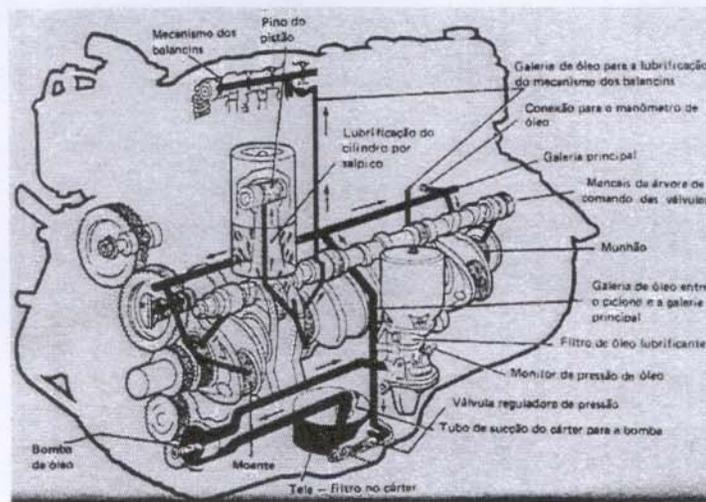


Figura 1 : Esquema de Circulação do Óleo Lubrificante.

Particularmente um mancal, ou outra peça de um motor, pode ser lubrificado por dois processos diferentes. Num primeiro sistema, figura 2, o óleo é enviado sob pressão diretamente à peça ou ao mancal. Num segundo sistema, conhecido como sistema de salpico, apresentado na figura 3, o óleo é “esparrado” contra a peça ou chega até ela por um orifício. A maioria dos carros atualmente tem um sistema que é uma combinação dos dois sistemas. A contaminação com o refrigerante (água, etileno glicol etc) e combustível (gasolina, diesel, álcool) ocorre no trio camisa-anel-pistão dependendo da folga que existir na camisa. Devido a presença de oxigênio e temperaturas acima de 100°C, o ambiente é propício para oxidação e conseqüentemente degradação.

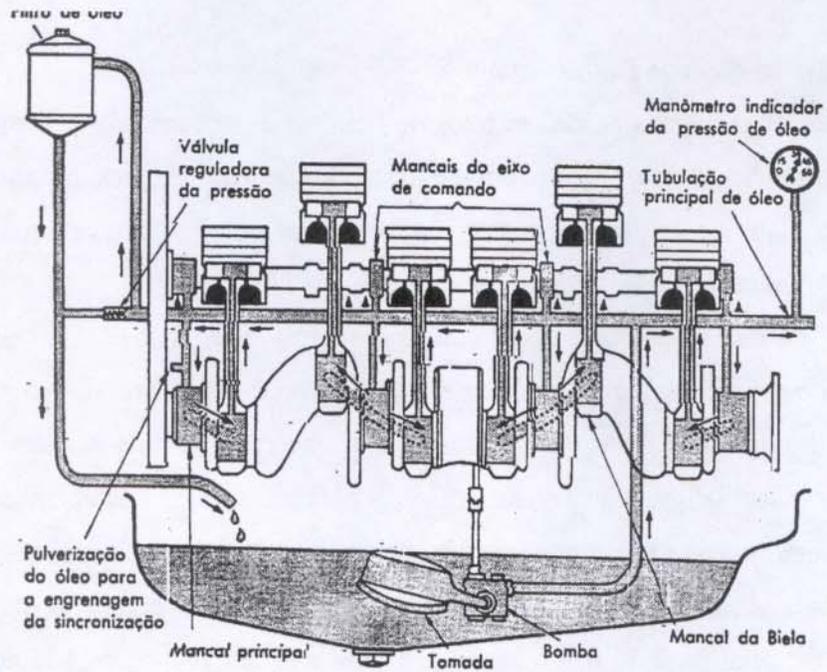


Figura 2: Esquema do Sistema de lubrificação Forçada.

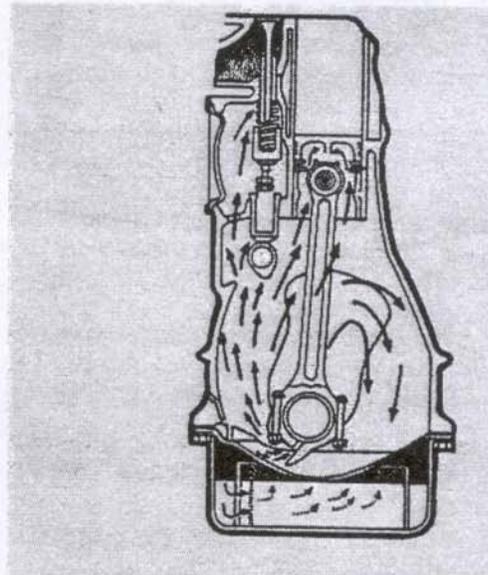


Figura 3: Esquema do Sistema de Salpico de Lubrificação.

### 1.2.2. A Lubrificação nas Engrenagens

Para as engrenagens de dentes retos ou helicoidais, recomenda-se o uso de um óleo mineral como lubrificante. Porém em se tratando de engrenagens hipoidais, as quais trabalham com alta velocidade e pressão muito elevada entre os dentes, recomenda-se um lubrificante hipoidal.

Além de resistir à alta pressão que existe entre os dentes, ele não deve engrossar demais quando está frio, para poder circular rapidamente pelos dentes das engrenagens. Nas engrenagens hipoidais, a ausência de lubrificante, mesmo que seja por um tempo muito curto, pode causar danos nos dentes. Um óleo para engrenagens também deve resistir à oxidação e deve proteger as engrenagens de ferrugem. Se o óleo tiver tendência a formar espuma, poderá vazar da caixa e, mesmo, escorrer pelos semi-eixos, até os tambores de freio nas rodas, prejudicando o funcionamento dos breques. Na figura 4 temos o exemplo da caixa de transmissão EATON FSO-1305 para veículos comerciais leves de até 2,8 ton.

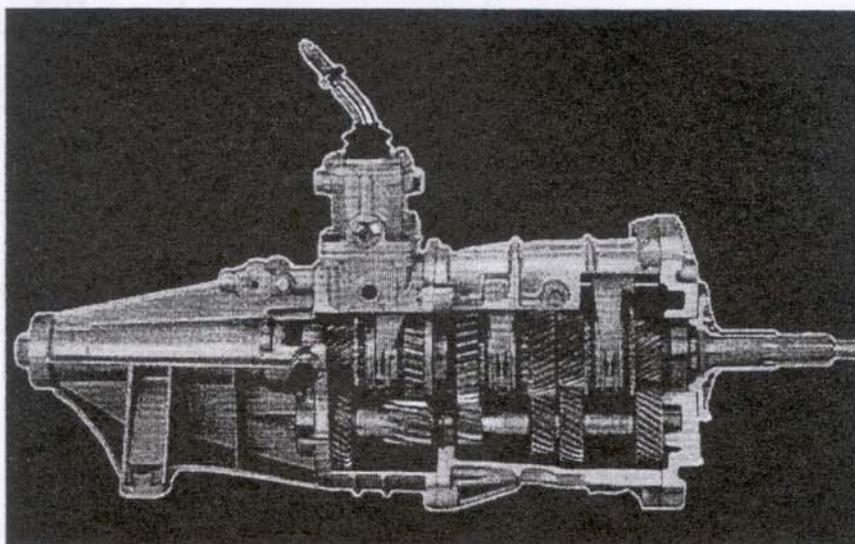


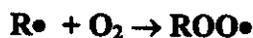
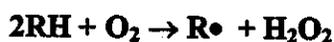
Figura 4: A: Engrenagens essenciais para um carro andar; B: Caixa de Transmissão EATON FSO-1305 . (Figura gentilmente cedida pela EATON –Divisão Transmissões Ltda).

Como é possível observar, no caso da caixa de transmissão não ocorre contaminação de refrigerantes ou combustíveis. Porém a temperatura ultrapassa os 100°C e a pressão entre as engrenagens é significativa, ocorrendo a degradação do lubrificante.

### 1.3. Controle de Qualidade de Lubrificantes

Um óleo poderia ter vida ilimitada, se não houvesse a contaminação por certos agentes. No processo de uso do lubrificante ocorre a contaminação, a perda da atividade dos aditivos e o aparecimento de produtos da oxidação [3,5].

Na presença de oxigênio, que é onipresente na maioria dos ambientes de lubrificação, e a altas temperaturas, os hidrocarbonetos que compõem os óleos básicos, podem reagir formando produtos contendo carbonilas (produtos de oxidação primária) que em seguida sofrem mais oxidação para produzir ácidos carboxílicos, aldeídos, álcoois, (produtos de oxidação secundária), resultando no aumento dos valores do número total de acidez (TAN). Além disso, os produtos de oxidação formados podem polimerizar aumentando a viscosidade do óleo. A reação de oxidação simplificada é representada a seguir [6-8]:



O monitoramento de rotina dos óleos lubrificantes no tempo de operação do equipamento pode servir a uma variedade de funções: indicação das condições do lubrificante para o agendamento de trocas periódicas de óleo, prevendo precocemente a presença de contaminantes críticos e formação de produtos devido à operação ou manutenção impróprias, bem como assistência ao operador na identificação de falhas ou condições de operação adversas [7].

### 1.3.1. As Análises Físicas e Químicas Mais Comuns para Óleos usados

As análises mais comuns no controle de qualidade de lubrificantes são: viscosidade, número total de acidez (TAN) e número total de base (TBN). Em seguida, o ponto de fulgor, ponto de fluidez, resíduos de carbono, análises espectrográficas, características de Extrema Pressão, Corrosão, Ponto de Anilina, Presença de Insolúveis, Número de Emulsão, Número de Precipitação, Número de Neutralização, Número de Saponificação, presença de Cinzas e Cor. Especificamente, para identificar níveis de oxidação o TAN tem sido considerado o indicador mais importante para a qualidade do óleo [2,7].

As análises mais comuns para o controle qualidade de lubrificantes de motor a gasolina e motor a diesel são [1]:

- Viscosidade a 40 e 100°C, cSt;
- Número de Alcalinidade (TBN), mg KOH/g;
- Número de Acidez (TAN), mg KOH/g;
- Diluição, %;
- Ponto de Fulgor;
- Água por destilação, %;
- Cinzas, %;
- Cinzas sulfatadas, %.

Para lubrificantes de transmissão automática, as análises mais comuns são [1]:

- Viscosidade a 100°C, cSt;
- Número de Neutralização (TBN), mg KOH/g;
- Água por destilação, %;
- Insolúveis em pentano, % peso.

### 1.3.2. Algumas Interpretações de Análises de Óleos Usados

#### Densidade

A densidade não permite indicar se o óleo deve ou não permanecer em serviço. Entretanto, ela aponta contaminações com outros produtos. No caso específico dos óleos para motores, as seguintes orientações práticas podem ser seguidas:

- a) um aumento na densidade pode determinar a presença de :
- insolúveis;
  - água;
  - contaminação com produtos de maior densidade;
  - produtos oxidados.
- b) uma diminuição na densidade pode determinar a presença de:
- contaminação com produto de menor densidade;
  - combustível.

### **Viscosidade**

A viscosidade é a característica mais importante no controle do uso do lubrificante. É pouco provável que um aumento da viscosidade atinja o limite máximo permissível.

Como regra orientadora, pode-se dizer que:

- a) um aumento na viscosidade pode ser devido a:
- presença de insolúveis;
  - produtos oxidados;
  - reposição com óleo mais viscoso;
  - presença de água.
- b) uma diminuição na viscosidade pode ser devido a:
- presença de combustível;
  - reposição com óleo menos viscoso;
  - cisalhamento do aditivo melhorador do índice de viscosidade.

### **Cor**

A cor de um óleo lubrificante não está relacionada com a sua qualidade. Como orientação, as seguintes regras práticas podem ser observadas:

- a) o escurecimento pode ser devido a:
- contaminação por óleo mais escuro;
  - produtos oxidados.

b) o clareamento pode ser devido a:

- presença de água;
- contaminação por óleo mais claro.

### **Neutralização**

O índice de neutralização permite concluir pela acidez ou alcalinidade de um óleo. O óleo mineral puro bem refinado é neutro. Neste caso, trata-se de medir os contaminantes ácidos provenientes da oxidação.

Com intuito de melhorar o desempenho, os óleos recebem aditivos. Trata-se então de medir a alcalinidade remanescente ou uma contaminação ácida.

A ação efetiva dos aditivos está entre 4 e 11 na escala de pH.

Os índices de neutralização são classificados nos seguintes tipos:

- a) Número de Acidez Total (TAN): Indica o peso em miligramas de KOH necessário para neutralizar os ácidos totais de 1g de óleo.
- b) Número de Alcalinidade Total (TBN): Indica a quantidade de ácido, expressa em miligramas equivalente de KOH, necessária para neutralizar todos os constituintes básicos (alcalinos) em 1g de óleo.

Qualquer óleo cujo pH esteja compreendido entre valores 4 e 11 apresentará um TBN, expresso em mg KOH/g, equivalente à quantidade de ácido necessária para levar o pH do valor em que está até o pH 4 e um TAN expresso em mg KOH/g necessário para elevar o pH até o limite superior pH 11.

Quando o TBN vai a zero, significa que toda a reserva alcalina do óleo foi consumida e daí em diante o TAN somente aumentará.

### **Água**

É sempre indesejável a presença de água. O limite máximo de porcentagem de água é 0,2% [2]. Para valores maiores, deve-se proceder à secagem do óleo. A natureza da água pode indicar a origem da contaminação.

### **Ponto de Fulgor**

Permite indicar se o óleo em uso foi contaminado pelo combustível. O ponto de fulgor diminui pela diluição com diesel ou gasolina, havendo, em geral, redução da viscosidade, também. Entretanto, sua grande aplicação reside no fato de que pode haver diminuição da viscosidade corrigida pelos insolúveis. Convém salientar que, ao se misturar dois produtos com diferentes pontos de fulgor, o ponto de fulgor tende para o do componente menos denso.

### **Cinzas**

Constituem os materiais metálicos, a ferrugem, a poeira e os produtos de oxidação. O teor de cinzas indica a grandeza quantitativa dos contaminantes que possuam metal em sua composição. É de grande importância o conhecimento prévio das cinzas do óleo novo.

Como regra geral, a seguinte orientação pode ser seguida:

a) uma diminuição das cinzas (óleo usado comparado ao novo) pode ser devida a:

- diluição elevada de combustível;
- contaminação por óleo não detergente;
- contaminação por óleo de menor concentração de aditivos metálicos.

b) um aumento pode ser devido a:

- contaminação por óleo de maior detergência;
- contaminação por óleo de maior concentração de aditivos metálicos.

### **Análise Espectroscópica Diferencial (Infravermelho)**

Permite indicar quando o óleo usado se alterou em relação ao óleo novo. O aparelho mostra as diferenças, por um método comparativo, desenhadas em um gráfico. Este processo é bastante utilizado no controle de qualidade na refinação dos óleos básicos [1].

# **CAPÍTULO II**

## *Fundamentos de Espectroscopia no Infravermelho*

## CAPÍTULO 2. Introdução aos Fundamentos da Espectroscopia no Infravermelho

### 2. Espectroscopia no Infravermelho

#### 2.1 Princípios da Espectroscopia no Infravermelho

A condição para que ocorra absorção da radiação infravermelha é que haja variação do momento de dipolo elétrico da molécula como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional. O momento de dipolo é determinado pela magnitude das diferenças de carga e distância entre dois centros de carga. Somente nestas circunstâncias, o campo elétrico alternante da radiação incidente interage com a molécula, originando espectros de absorção. De outra forma, pode-se dizer que o espectro de absorção no infravermelho tem origem quando a radiação eletromagnética incidente tem um componente com valor de número de onda correspondente a uma transição entre dois níveis vibracionais.

As vibrações podem ser de duas categorias: estiramento e deformação. As vibrações de estiramento envolvem uma mudança contínua na distância interatômica ao longo do eixo da ligação entre dois átomos. Vibrações de deformação são caracterizadas pela mudança no ângulo entre duas ligações [8].

A região do infravermelho abrange a faixa de  $12.800$  a  $10\text{ cm}^{-1}$  ou de  $0,78$  a  $1000\text{ }\mu\text{m}$ . Esta faixa é dividida em radiação no infravermelho próximo, médio e distante. A maior parte das aplicações têm sido realizadas no Infravermelho médio ( $4000$ -  $400\text{ cm}^{-1}$ ). A tabela 1 apresenta as regiões do infravermelho e seus respectivos números de onda.

A espectroscopia no infravermelho tem sido amplamente utilizada para análises qualitativas e quantitativas. Um dos usos mais importantes tem sido na identificação de compostos orgânicos.

Tabela 1: Regiões do Infravermelho e seus respectivos números de onda

Região	Faixa de número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
Próximo	12.800 a 4.000
Médio	4000 a 200
Distante	200 a 10
Região mais usada	4000 a 670

## 2.2. Vantagens de Espectrometros com transformada de Fourier

A espectroscopia no infravermelho dispersiva foi originalmente introduzida para laboratório analíticos no início dos anos 50. A maior vantagem da espectroscopia no infravermelho foi o caráter não destrutivo e a grande seletividade, permitindo determinações quantitativas de componentes em misturas complexas. Os espectrômetros com transformação de Fourier foram introduzidos por volta de 1970. Estes instrumentos superaram algumas limitações dos sistemas de infravermelho dispersivos. As mudanças mais importantes foram a drástica redução de tempo necessário para aquisição do espectro, aumento de sensibilidade, eliminação da necessidade de calibração externa e a interface com sistema de computador.

Aproximadamente, a maioria dos espectros na região do médio infravermelho são obtidos de instrumentos com transformada de Fourier afim de obter espectros com a razão sinal-ruído melhor do que os outros instrumentos dispersivos, obtendo assim espectros melhores. Instrumentos interferométricos são também caracterizados pela alta resolução ( $<0,1 \text{ cm}^{-1}$ ) e determinações de frequência de alta reprodutibilidade e exatidão. Adicionando-se também a propriedade dos espectros serem subtraídos pela correção do espectro de referência [8].

Na área de química, onde o alto desempenho dos instrumentos interferométricos aparecem, estão: 1) trabalhos que precisam de alta resolução, como espectros de misturas gasosas que possuem muitas sobreposições; 2) estudo de amostras com alta absorbância; 3) estudo de substâncias com baixa absorbância; 4) investigações que requerem uma corrida de espectro rápida, como em estudos cinéticos etc [8].

## 2.3. Espectroscopia de Reflexão Interna

A espectroscopia de Reflexão Interna ou Reflexão Total Atenuada (ATR) é uma técnica não destrutiva que permite obter espectros no infravermelho médio de amostras como sólido de baixa solubilidade, filmes, adesivos, pós, pastas, entre outros [8-10].

O princípio deste tipo de espectroscopia baseia-se no fato de que quando um feixe de radiação passando de um meio mais denso ( $n_2$  - cristal ATR), transparente ao infravermelho, para um menos denso ( $n_1$ - amostra) ocorre reflexão. A fração do feixe

incidente que é refletida aumenta conforme aumenta o ângulo de incidência, e quando excede um determinado ângulo crítico ( $\alpha$ ) a reflexão é completa. No ponto de reflexão, o feixe é atenuado como se penetrasse à uma pequena distância dentro da amostra. A profundidade de penetração ( $d_p$ ) é dada pela equação 1 [10]:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta - n_1^2 / n_2^2}}$$

onde:

$n_2$ : maior índice de refração (cristal ATR);

$n_1$ : menor índice de refração ( amostra);

$\theta$ - é o ângulo de incidência;

$\lambda$  - é o comprimento de onda da radiação.

Assim, a profundidade da penetração, depende do comprimento de onda, do índice de refração dos dois materiais e do ângulo do feixe em relação a interface. A radiação penetrada é chamada de onda evanescente. Se o meio menos denso absorve a radiação evanescente, a atenuação do feixe ocorre nos comprimentos de onda de absorção de bandas. Este fenômeno é chamado de Reflectância Total Atenuada (ATR) [8-10].

A figura 5 mostra o fenômeno da reflexão total atenuada.

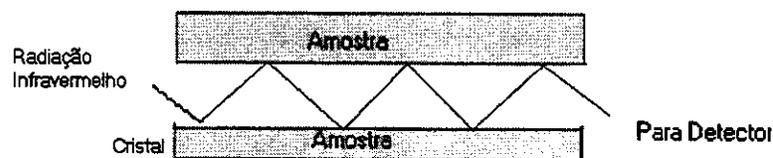


Figura 5 : Reflexão interna na amostra.

Espectros de reflectância interna são similares mas não idênticos aos espectros de absorção comuns. Em geral, enquanto os mesmos picos são observados, suas intensidades relativas diferem. As absorvâncias, embora dependentes do ângulo de incidência, são independentes da espessura da amostra, pois a radiação penetra apenas poucos milímetros da amostra.

Uma das maiores vantagens da espectroscopia de reflectância interna é que o espectro de absorção é facilmente obtido para uma ampla variedade de amostras com um mínimo de preparação. Fios, linhas, tecidos podem ser estudados pressionando as amostras contra o cristal. Pastas, pós ou suspensões podem ser manipuladas de maneira similar. Espectroscopia de Reflexão interna tem sido aplicada para muitas substâncias como polímeros, borrachas e outros sólidos [8].

#### 2.4. Aplicações da Espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia no infravermelho possui a tradição de ser uma análise que apresenta a impressão digital de algumas substâncias orgânicas. A absorvância em uma frequência particular é característica de um grupo funcional presente no composto químico. A espectroscopia no infravermelho oferece oportunidades analíticas quase que ilimitadas para muitas áreas de produção e controle de qualidade. Dessa forma, vem ganhando muito espaço nos laboratórios analíticos e em análises de controle de qualidade nos processos industriais, como indústrias farmacêuticas, de alimentos, têxteis, etc. Isso ocorre devido ao relativo baixo custo da instrumentação, a velocidade, a facilidade, a não necessidade de tratamento da amostra (portanto, não há gasto com reagentes), a baixa quantidade de

amostra utilizada, além de não ser uma técnica destrutiva e de possuir alta seletividade. Também cobre uma ampla faixa de aplicações químicas e pode ser usada para determinações qualitativas e quantitativas [11-14].

## 2.5. A utilização da Espectroscopia na Análises de Óleos Lubrificantes

Nos últimos anos a espectroscopia molecular tem sido usada para investigar vários parâmetros de qualidade de produtos vindos do petróleo. As técnicas mais efetivas têm sido a absorção no infravermelho, Raman e fluorescência no ultravioleta [15]. A espectroscopia no infravermelho tem sido usada para monitorar a presença de contaminantes como a água, bem como a formação de produtos de oxidação, nitratação [15-17]. Dessa maneira, a espectroscopia pode resolver problemas com as análises de óleos usados como: consumo de muito tempo, gasto de reagentes, utilização de solventes orgânicos entre outros

Vale lembrar que a utilização do acessório ATR é necessária para amostras com alta concentração de resíduos e fuligem, pois o feixe de infravermelho apenas penetra uma curta distância dentro da amostra. Sem o acessório, pode ocorrer o espalhamento e absorção da radiação pelas partículas de fuligem [17].

Em determinações por espectroscopia no infravermelho, devido às numerosas bandas de absorção sobrepostas, os espectros necessitam na maioria dos casos serem tratados por análises multivariadas estudadas pela Quimiometria [11,17,18].

Na figura 6 é possível visualizar um espectro de infravermelho médio de 5 tipos de óleos lubrificantes diferentes. Na figura 7, são apresentados espectros de amostras de lubrificantes contaminadas com água. Em ambos os casos, os espectros possuem, onde se pode observar, diferentes absorções ou intensidades, que podem ser utilizados para a caracterização ou quantificação de alguma propriedade do lubrificante.

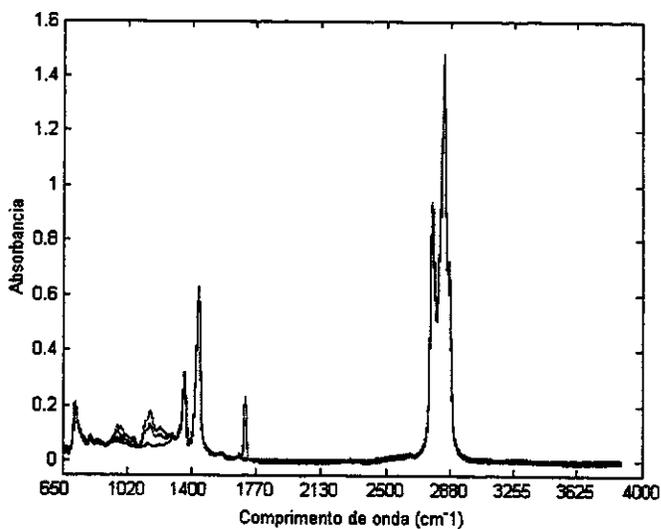


Figura 6: Espectros de amostras de 5 tipos diferentes de lubrificantes: AGIP SJ-50, SMO e HD\_40 Base Mineral; Semi-sintético e Sintético possuindo Bases Sintéticas.

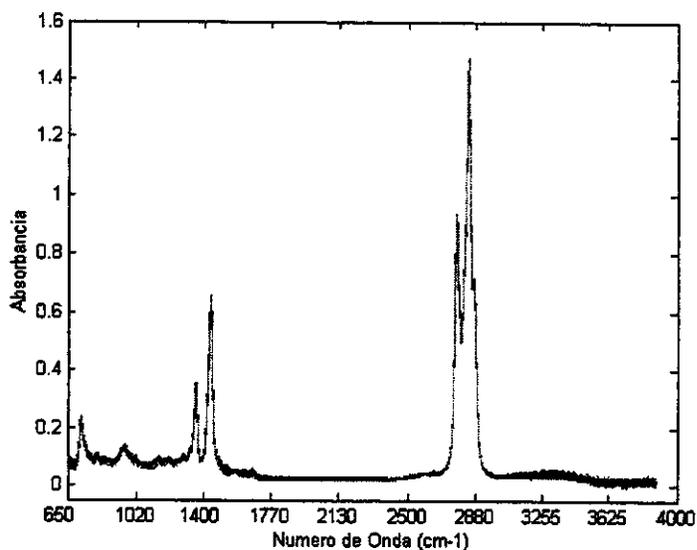


Figura 7: Espectros de amostras de lubrificante contaminado com água.

A tabela 2 apresenta alguns números de onda referentes as absorções no infravermelho características de lubrificantes (ou de seus contaminantes, ou de produtos de oxidação) e suas respectivas interpretações.

Tabela 2 : Bandas no Infravermelho Características de óleos lubrificantes, da contaminação e da degradação deles. [8,15, 19]

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Composto	Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Composto
807-815	1-etil-4 -metilbenzeno*	1340-1470	C-H – Alcanos
831-839	1,3,5-trimetilbenzeno*	1500-1600	C=C – Anéis Aromáticos
826-834	1,4 -dietilbenzeno*	1610-1680	C=C Alcenos
863-871	1,2,4,5-tetrametilbenzeno *	1690-1760	C=O - aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres
844-852	1,2,3,5-terametilbenzeno*	2900- 3500	O-H água, álcool
675-995	C-H – Alcenos		

\*Alguns dos compostos presentes, quando ocorre contaminação do lubrificante com gasolina

# **CAPÍTULO III**

## *Quimiometria*

### **CAPÍTULO 3. Quimiometria**

Há mais de 30 anos, a quimiometria vem aplicando conhecimentos estatísticos, matemáticos e computacionais na Química, com o objetivo de planejar e otimizar experimentos e procedimentos, bem como, extrair o maior número de informações possível a partir dos dados químicos. Dentro da Quimiometria algumas áreas muito aplicadas atualmente são: 1) Calibração Multivariada; 2) Modelagem Estrutura-(re)atividade; 3) Reconhecimento de Padrões, classificação e análises discriminantes; e 4) Monitoramento e modelagem de processos multivariados [20-22].

#### **3.1. Organização dos Dados**

Dados multivariados geralmente podem ser arranjados na forma de tabela. Quando na forma de tabela, tem-se os objetos dispostos em linhas e as variáveis em colunas. Para dados químicos, os objetos vão corresponder aos compostos químicos (amostras) e as variáveis às medidas de alguma propriedade destes mesmos compostos.

As notações de álgebra linear também se aplicam a quimiometria. Um vetor é uma matriz que tem somente uma linha ou uma coluna sendo chamado de vetor linha ou coluna respectivamente. Os vetores são designados por letras minúsculas em negrito ( $\mathbf{v}$ ). As matrizes são designadas por letras maiúsculas em negrito ( $\mathbf{A}$ ). Os elementos das matrizes, dos vetores, ou ainda constantes como coeficientes de regressão ( $b$ ) são representados por letras sem negrito [20, 23].

A figura 8 mostra como espectros no infravermelho são organizados numa matriz de dados. Nesse caso, cada valor de absorvância num dado comprimento de onda forma um elemento de uma linha da matriz. Assim em cada linha da matriz tem-se o espectro de uma amostra.

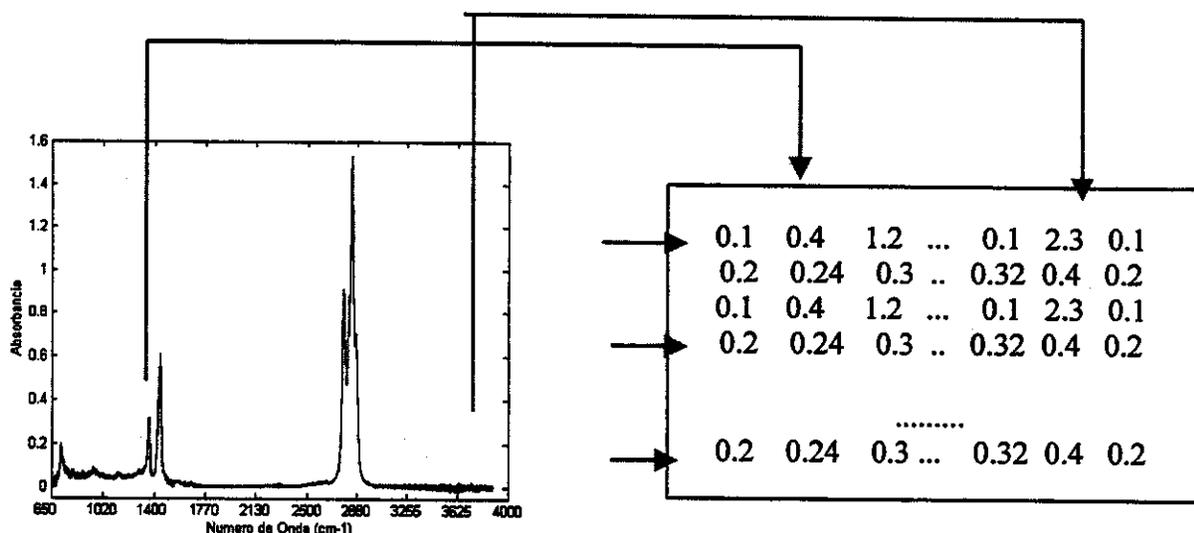


Figura 8: Organização dos dados em uma matriz a partir de espectros no infravermelho.

### 3.2. Pré Tratamento

#### 3.2.1. Correção do Espalhamento Multiplicativo (MSC)

Para a correção da linha base dos espectros, uma alternativa é a correção do espalhamento multiplicativo (Multiplicative scatter correction, MSC) [24]. Esta correção faz uma regressão de um espectro medido contra um espectro de referência (geralmente o espectro médio) e corrige o espectro medido usando uma inclinação. Para cada espectro individual  $x_i$ , os parâmetros  $a_i$  e  $b_i$  são estimados por regressão em  $\bar{x}$  (espectro de referência). Os parâmetros estimados  $a_i$  e  $b_i$  são utilizados para realizar a correção do espectro da seguinte maneira [24,25]:

$$x_i = a_i + \bar{x} b_i$$

$$x_{i \text{ corr}} = (x_i - a_i) / b_i$$

A figura 9 mostra o efeito da correção com o MSC sobre espectros de infravermelho com diferentes linha-base.

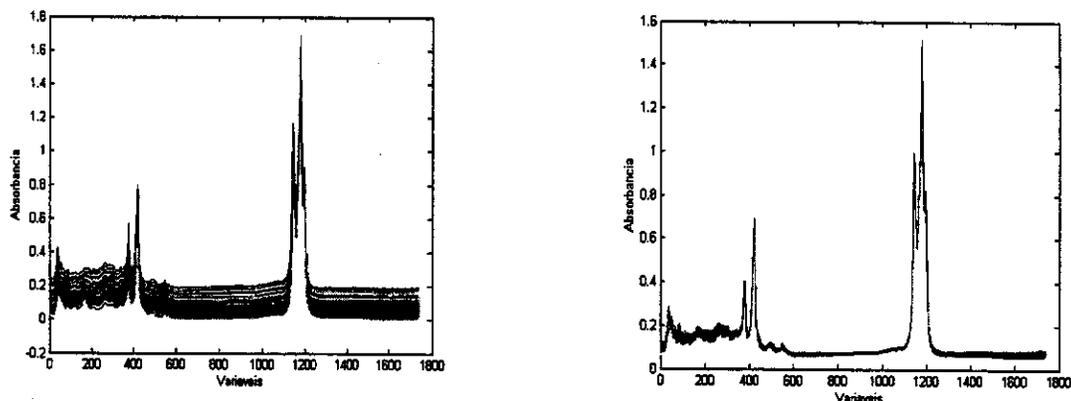


Figura 9: Na figura 9A os espectros não estão corrigidos. Na Figura 9B os espectros passaram pelo processamento com MSC.

### 3.2.2. Centrar na média

Um outro pré-tratamento utilizado neste trabalho e aplicado para os dados obtidos pelos espectros no infravermelho médio foi o de centrar dados na média. Este, corresponde a fazer com que para cada variável seus valores tenham média zero. Isto é feito, obtendo-se o valor médio para cada variável e subtraindo-o de cada um dos termos da variável correspondente. Com isso, ocorre a mudança do sistema de coordenadas para o centro de dados, ou seja, translada o eixo de coordenadas para um centro. Este procedimento é aplicado às colunas da matriz.

A figura 10 mostra uma representação gráfica da centralização na média sobre um conjunto da centralização de dados com 3 variáveis ( $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$ ). A correção é realizada da seguinte maneira [20,23]:

Para uma coluna j:

$$\bar{x}_j = \sum_{i=1}^n \frac{x_{i,j}}{n}$$

$$x_{i,j \text{ corr}} = x_{i,j} - \bar{x}_j$$

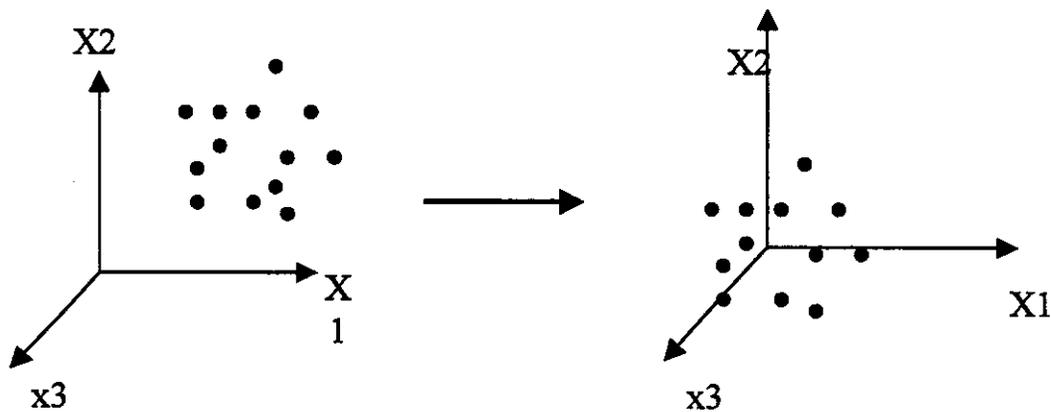


Figura 10: Representação gráfica da centralização na média dos dados.

### 3.3. Conhecimento de Padrões

Os problemas de classificação são muito comuns em ciência e engenharia. O reconhecimento de padrões ocorre, quando a partir de um conjunto de treinamento, ou seja um conjunto para o qual se conhece a categoria a que pertence cada amostra, deriva-se regras de classificação, com base em medidas das variáveis relativas de cada espécie.

Em alguns casos não se possui um conjunto de treinamento, ou ainda não se dispõe de informação insuficiente sobre o sistema, para prever o número de categorias esperado para um grupo de amostras, como no caso da classificação de lubrificantes. Neste caso, utiliza-se o conhecimento de padrões, que é uma forma de aprendizagem não

supervisionada. O método de conhecimento de padrões mais empregado é o de análise de agrupamentos de dados, que procura classificar num mesmo subgrupo as amostras mais semelhantes entre si.

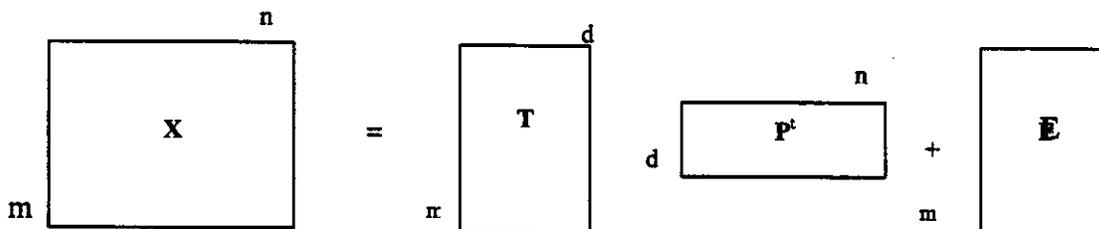
Alguns exemplos de métodos de reconhecimento de padrões de aprendizagem não supervisionada são: Análise de Componentes Principais (PCA), Análise Hierárquica (HCA), Análise de Discriminante Linear (LDA), entre outros [20, 23,26].

### 3.4. Análises de Componentes Principais - PCA

Métodos baseados em fatores têm por objetivo a projeção dos dados originais de grande dimensão espacial para dimensões menores. Esta projeção pode ser realizada principalmente pela Análise de Componentes Principais (PCA), Análises Fatoriais (FA), Decomposição de valor singular (SVD), projeção de autovalores etc [20].

A Análise de Componentes Principais (PCA) foi introduzida na química por Malinowski no final dos anos 60, com o nome de Análise de Fatores, e a partir da década seguinte um grande número de aplicações foram desenvolvidas, o que a tornou muito conhecida e explorada [26].

O objetivo do PCA é transformar dados complexos para que as informações mais importantes e relevantes se tornem mais fáceis de visualizar. Para isso, a matriz original  $X$ , que é uma tabela onde os dados químicos multivariados chamados *objetos* (por exemplo, compostos químicos) são dispostos em linhas e *variáveis* (concentração, pH etc) em colunas. A matriz original é aproximada para 2 matrizes menores – as matrizes de escores ( $T$ ) e de pesos ( $P$ ), mais uma matriz de resíduos que indica a parte não modelada como ilustrado na figura 11:

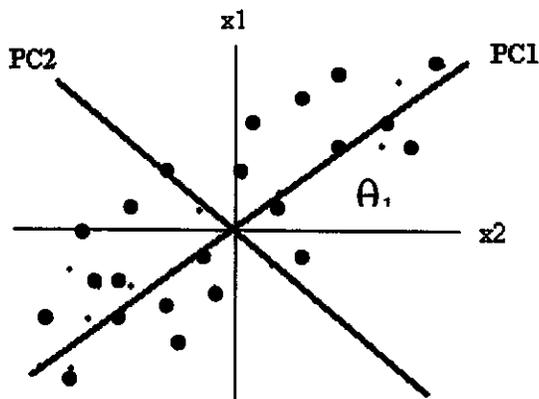


**Figura 11:** Decomposição da matriz  $X$  em outras menores de escores (amostras), de Pesos (peso das variáveis) e a matriz de resíduos.

Neste caso,  $X$  é a matriz original constituída de  $m$  linhas (objetos) e  $n$  colunas (variáveis);  $T$  é a matriz de escores com  $m$  linhas e  $d$  colunas (número de componentes principais);  $P$  é a matriz de Pesos com  $n$  colunas e  $d$  linhas e  $E$  é a matriz de resíduos com  $m$  linhas e  $n$  colunas [20].

Os componentes principais são determinados baseados no critério de variância máxima. Cada componente principal subsequente descreve um máximo de variância, que não é modelado pelos componentes anteriores. De acordo com isso, o máximo de variância dos dados é contido no primeiro componente principal. No segundo componente, há mais informação que o terceiro e, assim, sucessivamente.

A figura 12 representa graficamente dois componentes principais no caso de 2 variáveis ( $x_1$  e  $x_2$ ).



**Figura 12:** Dois componentes principais no caso de duas variáveis: os pesos são cossenos dos ângulos entre os eixos originais; os escores são as projeções das amostras na direção do componente principal.

As novas coordenadas (que podem ser denominadas de Fatores, Componentes Principais ou Variáveis Latentes) são combinações lineares das variáveis originais. Por exemplo, os escores do primeiro componente principal são definidos como:

$$t_{11} = x_{11} p_{11} + x_{12} p_{21} + \dots + x_{1n} p_{n1}$$

$$t_{21} = x_{21} p_{11} + x_{22} p_{21} + \dots + x_{2n} p_{n1}$$

$$t_{m1} = x_{m1} p_{11} + x_{m2} p_{21} + \dots + x_{mn} p_{n1}$$

Por causa da grande fração de variância usualmente descrita pelo primeiro, segundo e terceiro componentes, os dados podem ser visualizados plotando-se os escores de um componente contra outro. O método mais simples usado para PCA em química analítica é o algoritmo iterativo NIPALS (mínimo quadrados parciais não linear iterativo) [20]. A análise de componentes principais (PCA) é muito aplicada no controle de qualidade de

matérias primas, produtos acabados bem como no monitoramento do produto durante a produção [27]. Engenheiros de controle de processos industriais têm aplicado PCA, por exemplo, na detecção de falhas durante a operação de processos industriais [28].

### 3.5. Cartas de Controle Multivariada

#### 3.5.1. Carta de Qualidade Multivariada $T^2$

A necessidade do controle de processo estatístico multivariado (MSPC) para checar o desempenho de processos no controle de qualidade, está se tornando mais importante com o crescimento do número de variáveis que podem ser medidas. Um dos exemplos da implementação de ferramentas estatísticas multivariadas, é a estatística de Hotelling  $T^2$  baseada no PCA usada para o desenvolvimento das cartas de controle multivariadas, que vem substituindo as cartas de controle univariadas, como as cartas Shewart [29-31].

A Análise de Componentes Principais (PCA) é uma ferramenta para compressão de dados e extração de informação. PCA acha as combinações a partir das variáveis originais. Ele decompõe a matriz  $X$  (matriz de espectros por exemplo) como:

$$X = T_k P_k^T + E = \sum_{i=1}^k t_i p_i^t + E$$

Onde  $T$  é a matriz de escores,  $P$  a matriz de pesos,  $E$  é o resíduo e  $K$  é o número de componentes principais incluídos no modelo.

A soma dos quadrados dos escores normalizados, conhecido como a estatística de Hotelling's é a medida da variação de cada amostra dentro do modelo PCA e é definido como [23]:

$$T_i^2 = t_i \lambda^{-1} t_i^t = \mathbf{x}_i P \lambda^{-1} P^t \mathbf{x}_i^t$$

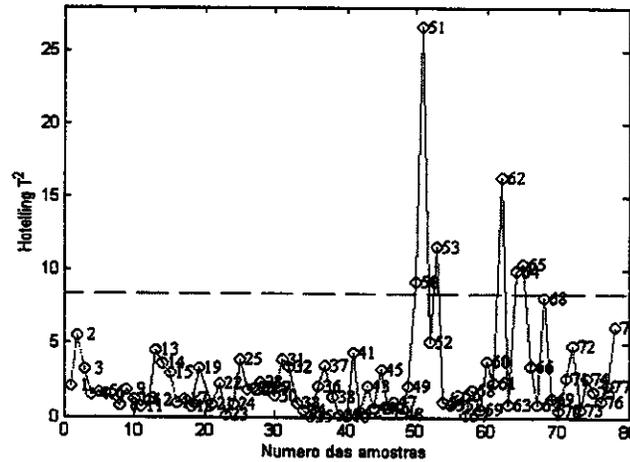
Onde  $t_i$  se refere a  $i$ -ésima linha de  $T_k$ , a matriz de “ $k$ ” vetores escores do modelo PCA e  $\lambda^{-1}$  é a matriz diagonal que contém o inverso dos autovalores associados com os “ $k$ ” autovetores (componentes principais) retidos no modelo.

Quando se “dividem” os escores pelos autovalores, estabelece-se que cada um dos componentes principais contribuem igualmente para o cálculo de  $T^2$ . Caso todos os componentes principais fossem utilizados para a construção das cartas  $T^2$ , quando efetuada a divisão dos escores ( $t$ ) por uma pequena variância, ocorreria o seguinte: desvios sem importância nestes escores ( $t$ ) que não têm quase nenhum efeito teriam grande importância no cálculo de  $T^2$  e desse modo não levariam para um sinal fora de controle de  $T^2$ . Por esta razão, a carta  $T^2$  baseada nas primeiras componentes principais consiste no cálculo dos desvios de  $T^2$  em relação às variáveis de qualidade do produto que são de maior importância. O cálculo do limite de confiança para  $T^2$  é calculado com base na distribuição  $F$ , como segue [23]:

$$T^2 = \frac{(m-1)k}{m-K} \cdot F_{k, m-k, \alpha}$$

onde  $m$  é o número de amostras usadas para desenvolver o modelo PCA e “ $k$ ” é o número de componentes retidos no modelo e  $F$  é o valor tabelado para a distribuição estatística  $F$ .

A figura 13 mostra um exemplo de uma carta multivariada de Hotelling  $T^2$ .



**Figura 13 :** Exemplo de Carta Multivariada de Holtelling  $T^2$  onde as amostras acima da linha de controle pontilhada estão fora do controle.

Contudo o monitoramento utilizando somente  $T^2$  baseado nos primeiros componentes principais não é suficiente. Este irá detectar se existe ou não variação na qualidade das variáveis no plano formado pelas primeiras componentes principais. Porém se um evento totalmente novo ocorre, novos componentes principais (PCs) irão aparecer e a observação irá mover-se do plano. Semelhantes eventos podem ser detectados pelos resíduos [23,30].

### 3.5.2. Carta de Qualidade Multivariada Q

A falta de ajuste Q, onde Q é simplesmente a soma dos quadrados dos erros(E) de cada amostra é dada por:

$$Q_i = e_i^t e_i = x_i (I - P_k P_k') x_i'$$

Onde  $e_i^t$  é a  $i$ -ésima linha de  $E$ ,  $P_k$  é a matriz dos vetores pesos “ $k$ ” retidos no modelo PCA (onde cada vetor é uma coluna de  $P_k$ ) e  $I$  é uma matriz identidade  $n \times n$ . O  $Q$  é uma medida da diferença ou resíduo entre o valor das observações e o valor de sua projeção nos componentes principais retidos no modelo. Quando o processo está sob controle os valores de  $Q$  devem ser pequenos [23,30].

O limite de confiança para  $Q$  são calculados a partir das equações, que utilizam os autovalores:

$$Q\alpha = \Theta \left[ \frac{c\alpha \sqrt{2\Theta_2 h_o^2}}{\Theta_1} + 1 + \frac{\Theta_2 h_o (h_o - 1)}{\Theta_1^2} \right]^{\frac{1}{h_o}}$$

onde  $c\alpha$  é o desvio padrão normal

e,

$$\Theta_i = \sum_{j=k+1}^n \lambda_j^i \quad \text{para } i = 1, 2, 3$$

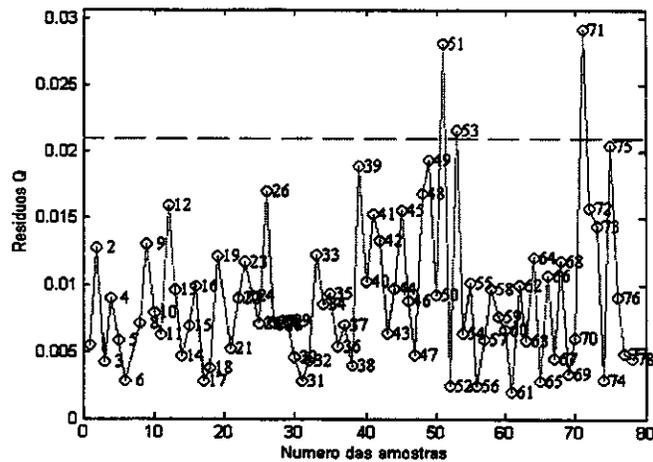
“ $k$ ” corresponde ao número de componentes principais retidos no modelo e  $n$  ao número total de componentes principais (ou o número total de amostras).

E ainda:

$$h_o = 1 - \frac{2\Theta_1 \Theta_3}{3\Theta_2^2}$$

Para o cálculo do limite de controle de  $Q$  usa-se os autovalores. Um outro modo de se calcular o limite a partir de  $Q$  seria aproximar-se esta distribuição de uma distribuição quiquadrada e calcular assim o limite dado por esta última.

A figura 14 mostra um exemplo de uma carta multivariada de Resíduos  $Q$ .



**Figura 14** : Exemplo de Carta Multivariada de Resíduos Q, onde da mesma maneira que na Carta  $T^2$ , as amostras acima da linha de controle estão fora do controle.

O limite Q define a distância do modelo a partir da qual se tem dados não usuais baseados nos dados utilizados para se fazer o modelo PCA.  $T^2$  por outro lado é a medida da distância a partir da média multivariada. Os limites de controle indicam a faixa de variação consideradas normal para estas cartas. [23,30]

A figura 15 mostra uma representação gráfica de amostras fora de controle nas cartas de controle multivariadas de Hotelling  $T^2$  e Resíduos Q.

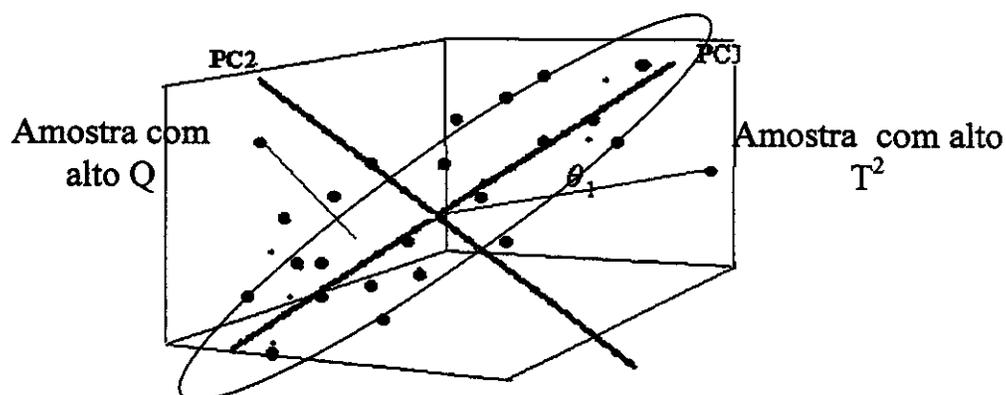


Figura 15: Representação gráfica da posição das amostras fora de controle nas Carta de Controle Multivariada de Hotelling  $T^2$  e Carta de Resíduos Q.

### 3.6. Calibração Multivariada

A calibração multivariada possibilita uma grande melhora na obtenção da informação quantitativa, com aumento de seletividade e confiabilidade. Com a calibração multivariada facilitou-se as análises com sinais analíticos superpostos, as determinações simultâneas, a otimização de controle de qualidade entre outros. Entre os diferentes métodos de regressão linear temos a regressão linear por mínimos quadrados parciais (PLS) atualmente amplamente aplicada na química analítica [32].

#### 3.6.1. Regressão por Mínimos Quadrados Parciais - PLS

Esta técnica multivariada tem sido utilizada para análises quantitativas e algumas vezes capaz de modelar variações não lineares. O cálculo do modelo previsto é realizado diretamente e não requer nem consumo de tempo iterativo nem parâmetros de aprendizagem escolhidos arbitrariamente ou arquiteturas em rede [33,38].

A regressão PLS é um método de análises de fatores em que a matriz de espectros é decomposta em matrizes de variações do espectro (pesos) e a posição das amostras (escores). Os espectros originais podem ser considerados como combinações lineares das variações dos espectros (pesos) onde os escores representam a contribuição de cada.

No PLS, tanto a matriz das variáveis independentes  $X$ , como a das variáveis dependentes  $Y$  são representadas pela Análise de Componentes Principais [33]:

$$X = TP^t + E$$

$$Y = UQ^t + F$$

Uma relação entre os dois blocos pode ser realizada correlacionando-se os escores para cada componente de cada vez, utilizando-se um modelo linear:

$$u_h = b_h t_h$$

onde :

$$b_h = u_h t_h^t / t_h^t t_h$$

para cada  $h = 1, 2, \dots, a$  componentes principais

Esse modelo, entretanto, não é o melhor possível. Isto porque a Análise de Componentes Principais é realizada em cada matriz separadamente, podendo resultar numa relação não muito satisfatória (não linear) entre os escores dos dois blocos. Deve-se buscar um modelo onde as matrizes de resíduos  $E$  e  $F$  sejam as menores possíveis e, ao mesmo tempo, conseguir uma relação linear entre  $t$  e  $u$ .

No PLS isto é realizado por uma leve mudança nos valores dos escores, de forma a produzir a melhor relação possível. Como pode ser notado, há um compromisso entre a habilidade dos componentes principais em descrever as amostras nos espaços individuais (modelagem dos blocos X e Y), e o aumento na correlação entre t e u [26,33].

### 3.6.1.1. Previsão

A parte fundamental da regressão é a verificação de sua validade. Ou seja, se o modelo desenvolvido é capaz de prever corretamente ou com pequena margem de erro os valores de novas amostras. Os espectros de infravermelho de amostras desconhecidas são dispostos na forma de matriz (X teste). Após isto, os dados passam por pré-tratamentos matemáticos assim como os dados de calibração [23]

O passo seguinte consiste em se obter o vetor de escores (t teste) e os resíduos (e) pelo ajuste das matrizes dos novos espectros, Xteste para p (pesos do bloco X calculados na fase de treinamento):

$$x_{\text{teste}} = \sum_{a=1}^A T_a p_a^t + e$$

para "A" – variáveis latentes na modelagem

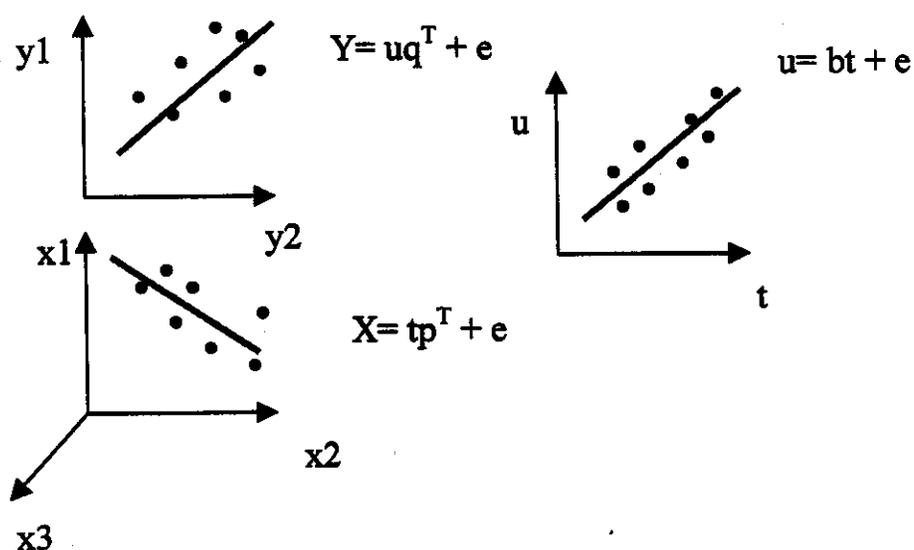
A partir dos coeficientes de regressão b calculados na fase de calibração, os escores T teste produzem uma estimativa do vetor de concentrações, já que: [23]

$$Y = \sum_{a=1}^A t_a b_a q_a^t$$

para "A" variáveis latentes.

onde  $q_a$  (os pesos do bloco Y) foi calculado na fase de treinamento.

A figura 16 mostra uma representação geométrica do PLS com uma variável latente modelando os dados do bloco de variáveis independentes ( $\mathbf{x}$ ) e o das variáveis dependentes ( $\mathbf{y}$ ).



**Figura 16:** Representação geométrica do PLS com uma variável latente modelando os dados de  $\mathbf{X}$  (variáveis independentes) e  $\mathbf{Y}$  (variáveis independentes). Os dados de  $\mathbf{X}$  são formados por três variáveis e os dados de  $\mathbf{Y}$  por duas variáveis.

### 3.6.2. O número de Variáveis Latentes

O número de variáveis latentes utilizado em um modelo é de fundamental importância nos resultados a serem obtidos. A escolha correta deste número é de fundamental importância nos resultados a serem obtidos. A utilização de um número menor de variáveis latentes poderá fornecer resultados não satisfatórios, uma vez que toda a informação disponível dos dados originais não estará sendo utilizada. No caso porém de se usar um

número de variáveis latentes superior ao necessário ocorrerá a modelagem de ruídos podendo ocasionar problemas no modelo [20,23].

Existem várias maneiras de se determinar o número ideal de variáveis latentes. O método adotado neste trabalho é o método de validação cruzada.

Neste método de validação, as mesmas amostras são usadas para modelar e validar o modelo construído. A partir do conjunto de treinamento, usado para a construção do modelo de calibração, são retiradas certas amostras. Um novo modelo é construído com as amostras que sobraram utilizando-se apenas 1 variável latente nos cálculos. A seguir, as amostras que foram retiradas são utilizadas para a previsão, sendo calculados os resíduos referentes à esta previsão. O processo é repetido com outros grupos de amostras, até que todos as amostras tenham sido colocados fora do modelo de calibração. Após isso todos os resíduos de previsão são combinados para dar a variância residual da validação para aquele número de variáveis latentes. O processo é repetido utilizando-se agora as variáveis latentes e uma nova variância residual é calculada. Esse cálculo é efetuado até o número de variáveis latentes inicialmente escolhidos. O número ideal de variáveis latentes é aquele que produz a menor variância residual da validação [20,23].

### **3.6.3. Identificação de amostra anômalas**

Anomalias representam em geral amostras que são muito diferentes ou que apresentam erros grosseiros quando comparados com a maioria dos dados. Dessa forma identificar estes elementos torna-se essencial no processo de calibração. Caso contrário, os modelos resultantes não serão muito representativos. Estas anomalias podem ser encontradas também na fase de previsão.

A ocorrência de anomalias pode ser devida à várias razões: erros instrumentais, experimentais, a presença compostos químicos pertencentes à outras populações ou de diferentes composições, além de outras fontes. Elas podem ser encontrados nas amostras, nas variáveis e na relação entre amostras e variáveis.

A mais importante forma de anomalia corresponde àquelas provenientes das amostras. Uma amostra difere das outras por possuir uma composição diferente ou por algum erro experimental, instrumental etc. Uma variável anômala é proveniente de dados de alguma amostra que difere do conjunto total de calibração por causa de ruídos ou porque esta reflete alguma propriedade única (um fenômeno físico ou algum tipo particular de não linearidade). Os elementos anômalos nos dados das matrizes X (variáveis independentes) ou Y (variáveis dependentes) podem representar ruídos [20,23].

Durante as últimas décadas métodos estatísticos robustos têm sido desenvolvidos a partir da identificação e remoção automática das anomalias. No entanto, tal procedimento deve ser encarado com alguma cautela. Algumas vezes, a presença de amostras diferentes das demais não representa uma anomalia. Esta pode conter, ao invés de erros, informações que não são encontradas nos outros dados e, desta forma, sua presença em muito irá contribuir para o desenvolvimento do modelo.

Após a identificação de amostras diferentes do conjunto é importante verificar que tipo de amostra ela representa: uma anomalia ou uma amostra informativa. Através disso pode-se decidir qual procedimento adotar: eliminá-las ou mantê-las no processo. Para esta decisão é importante entender, quando possível, o que significa uma anomalia.

Amostras com altos ou baixos níveis de analitos são geralmente amostras muito diferentes do restante do conjunto. Em casos porém, onde a resposta instrumental é linear, ou melhor, o modelo de calibração é linear, amostras desse tipo são mais informativas do

que propriamente anomalias e devem ser mantidas no modelo de calibração. Outros tipos de anomalias que afetam em muito o modelo de calibração devem ser eliminadas. A identificação do problema pode estar na medida experimental ou instrumental, sendo necessário repetir os procedimentos [20,23].

### 3.7. Seleção de Variáveis – utilizando o PLS por intervalos iPLS

O PLS por intervalos (iPLS) é uma extensão interativa para o PLS, que desenvolve modelos locais PLS em subintervalos equidistantes para toda a região do espectro.

Seu principal objetivo é encontrar informação relevante do espectro global nas diferentes subdivisões, desse modo focando as regiões mais importantes do espectro e removendo interferências de outras regiões. A sensibilidade do algoritmo PLS para variáveis não informativas é salientada pelos gráficos do iPLS [35,36].

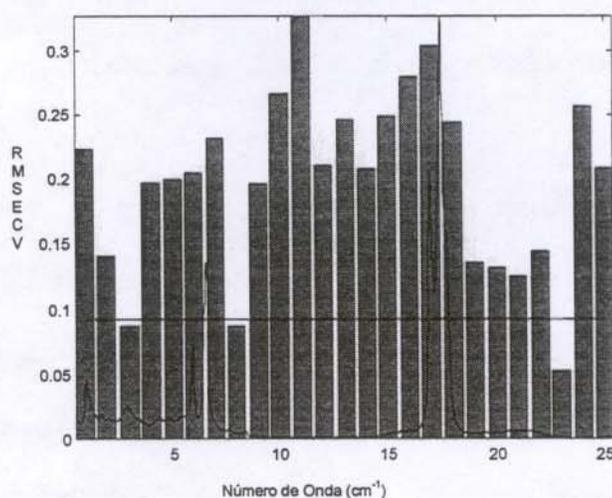
Os modelos do iPLS são desenvolvidos em subintervalos do espectro com igual peso e mesmo número de variáveis, e a previsão destes modelos locais e o modelo global é comparado (Figura 17). A comparação é baseada no parâmetro de validação RMSECV (erro médio quadrático da validação cruzada), mas outros parâmetros como  $r^2$  (Coeficiente quadrático de correlação) e inclinação da reta obtida plotando-se os valores de referência e previstos pelo modelo são também utilizados. Amostras e/ou medidas anômalas detectadas pelo PLS devem ser geralmente removidas antes da aplicação do iPLS [35,36].

Os erros em combinação com o coeficiente de correlação ( $r$ ) são usados como uma maneira de se obter o desempenho do modelo desenvolvido. O erro médio quadrático (RMSE) é definido como:

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{\sum (y_{\text{prev}} - y_{\text{ref}})^2}{N}}$$

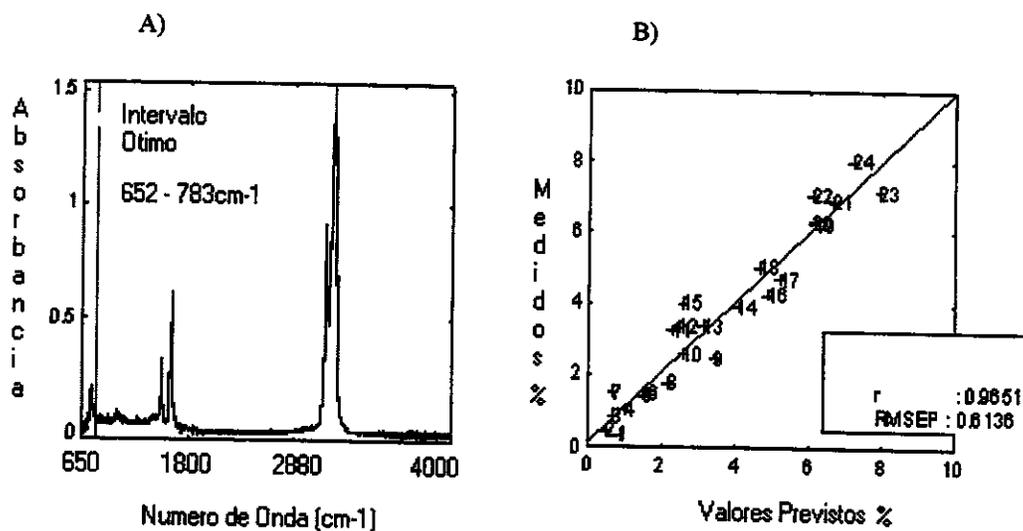
onde  $y_{prev}$  é o valor previsto,  $y_{ref}$  é o valor medido em laboratório, e  $N$  é o número de amostras [39].

O RMSEC é RMSE calculado a partir das amostras de calibração, isto é, uma medida do erro na modelagem. O RMSECV é calculado a partir das amostras validas e o RMSEP é calculado a partir do conjunto de previsão.



**Figura 17:** Espectro dividido, no caso, em 25 modelos. A linha na horizontal corresponde ao erro médio quadrático da validação cruzada (RMSECV) do modelo global, ou seja utilizando todo o espectro. As barras verticais indicam o valor do RMSECV para cada intervalo.

Depois de selecionada a faixa com menor erro o iPLS apresenta a faixa do espectro selecionado e o gráfico de correlação entre dados previstos e valores de referência, como apresentado na Figura 18.



**Figura 18:** A) Faixa selecionada do espectro; B) Gráfico dos valores previstos versus valores de referência.

Selecionada a faixa com menor RMSECV desenvolve-se o modelo de calibração dos dados. Através do gráfico de correlação entre os valores medidos e os valores previstos pode se observar o comportamento das amostras como também identificar amostras anômalas.

# **CAPÍTULO IV**

*Aplicação de Cartas de Controle Multivariadas e  
Reconhecimento de Padrões no Controle de  
Qualidade de Lubrificantes*

## **CAPITULO 4 – Aplicação de Cartas de Controle Multivariadas e Reconhecimento de Padrões no Controle de Qualidade de Lubrificantes**

Nesta etapa do trabalho, foi utilizado o método de classificação não supervisionada pela Análise de Componentes Principais (PCA) e as Cartas de Controle Multivariadas para a identificação do tipo e da qualidade de lubrificantes respectivamente. As amostras utilizadas foram óleos lubrificantes de motor automotivo AGIP SJ50, HD40, Semi-Sintético e Sintético novos e usados e o lubrificante Rímula Plus de motor de ônibus.

### **4. Parte Experimental**

#### **4.1. Coleta das amostras**

##### **4.1.1. Lubrificantes Motor à Gasolina**

Para a coleta de óleos de motor a gasolina foi utilizado dois carros-teste :um GM-Kadett- 1990 e um GM- Astra 1999, ambos motores à gasolina. Foram feitas coletas de 4 tipos de óleo da fabricante AGIP que são: SJ50, HD40 e Sintético testados no Kadett e o semi-sintético testado no Astra. As coletas foram feitas no Cárter do motor, com ajuda de uma mangueira e uma seringa. As amostras variaram nas seguintes kilometragens: 11 amostras de SJ50 de 375 a 5600 Km, 7 amostras do HD40 de 481 a 5453 Km, semi-sintético de 904 a 4000 Km, e sintético de 770 a 7326Km.

##### **4.1.2. Lubrificantes de motor de Ônibus**

As coletas feitas em motores de ônibus foram realizadas pela Empresa Rápido Luxo Campinas – Valinhos, onde foram monitorados 7 ônibus que transitam percursos em perímetro urbano, dos quais foram coletadas 48 amostras com 522 Km à 45896 Km. Foram coletadas também outras 33 amostras de óleos já considerados degradados e

descartados de outros ônibus. O óleo utilizado no teste para todos os ônibus foi Shell® - Rímula Plus que possui quando novo, viscosidade a 100°C de 14,06 cSt e TBN de 10,1 mg KOH/g de amostra.

## **4.2. Espectroscopia no Infravermelho**

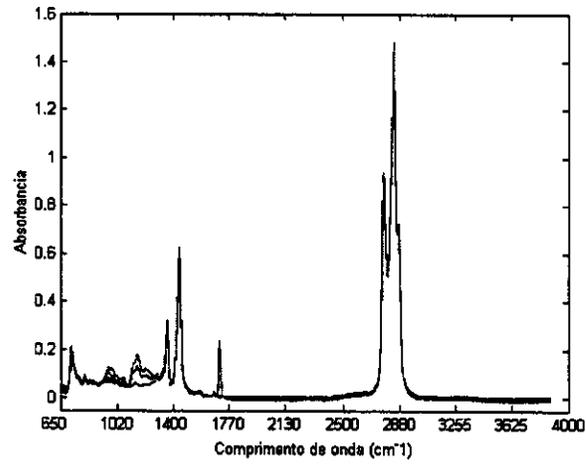
Os espectros, em duplicata, foram obtidos no espectrofotômetro Nicolet- 520 FTIR, na região do infravermelho médio, na região de 650-4000  $\text{cm}^{-1}$ . Utilizou-se uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 128 varreduras. Foi utilizada uma cela de reflectância cilíndrica (CIRCLE-cell).

## **4.3. Resultados e Discussões**

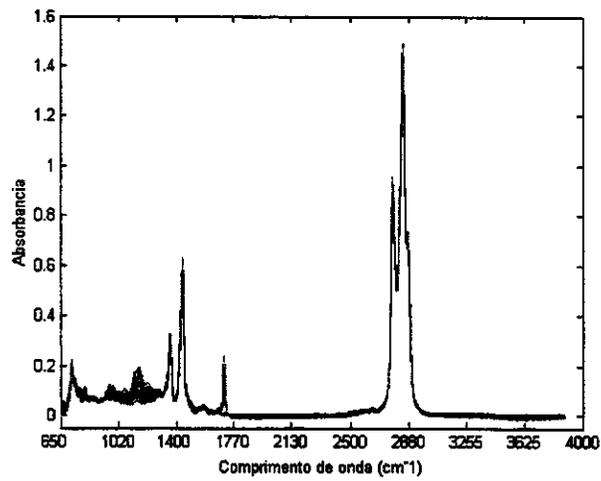
### **4.3.1. Classificação dos Lubrificantes - Conhecimento de Padrões**

#### **4.3.1.1. Lubrificantes de motor à gasolina**

Foram obtidos espectros de um conjunto de 26 amostras de óleos novos e 25 amostras de óleos usados recolhidas de 4 tipos diferentes de lubrificantes: 9 amostras novas e 11 usadas de AGIP SJ50, 5 amostras novas e 7 usadas de AGIP HD40, 5 novas e 4 usadas do óleo AGIP Semi sintético e 7 amostras novas e 3 usadas do AGIP Sintético. Na Figura 19 são apresentados os espectros de todas as 26 amostras novas e na Figura 20 todas as 51 amostras novas e usadas. Ambos com o espalhamento e linha base corrigidos.

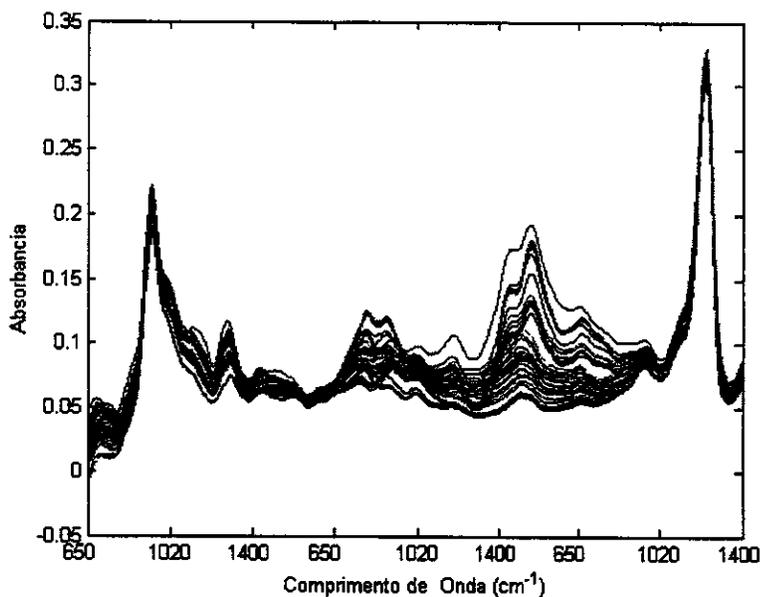


**Figura 19:** Espectros com as 26 amostras dos 4 tipos de óleos de carro.



**Figura 20:** Espectros com 51 amostras dos 4 tipos de óleos de carro novos e usados

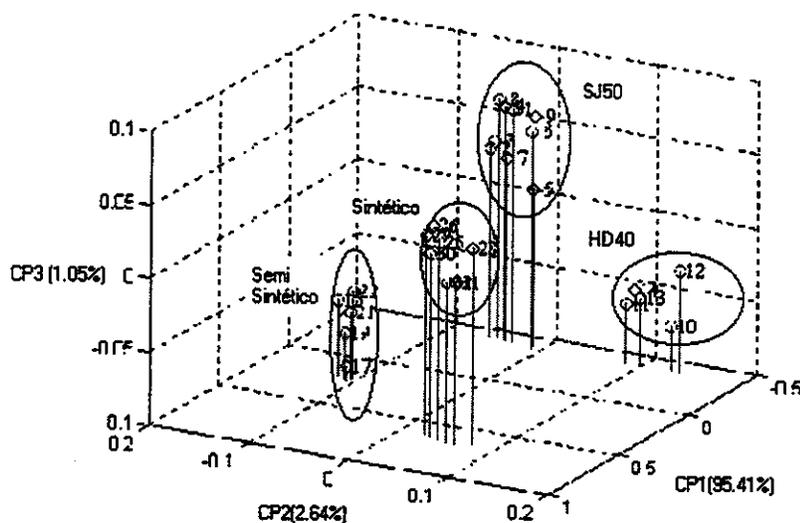
Na figura 21 observa-se a ampliação da faixa de 650 a 1400  $\text{cm}^{-1}$  de maior variação de todo o espectro.



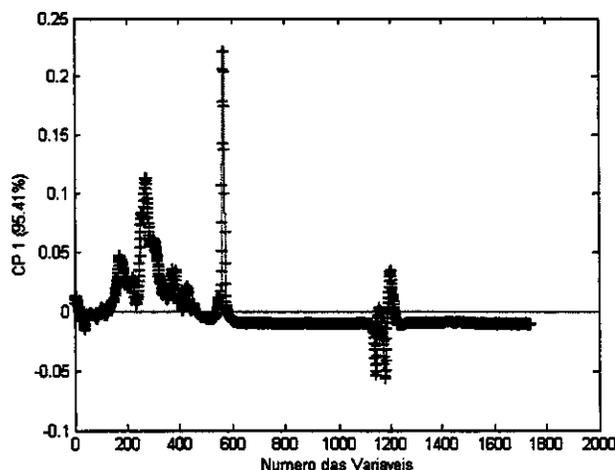
**Figura 21:** Ampliação da região do espectro de 650 a 1400  $\text{cm}^{-1}$  dos espectros das 51 amostras.

Para o conjunto de amostras novas foi construído um modelo através da Análise de Componentes Principais (PCA) com 3 componentes principais (99,10% de variação explicada) onde os lubrificantes, constituídos de bases e aditivos diferentes, foram claramente classificados nos seus 4 grupos como se observa na figura 22. Na figura 23 é apresentado o gráfico de pesos das variáveis responsáveis pela diferenciação das amostras. Nota-se que a região do espectro na faixa de 950 a 1300  $\text{cm}^{-1}$  é a de maior peso (e assim a mais importante) corresponde as diferenças das formulações do lubrificante, considerando nesta faixa as frequência das ligações C-O de álcoois, éteres, ácidos carboxílicos, ésteres e

das ligações C-N de aminas e amidas [7]. Isso é devido as diferenças entre as bases minerais (como por exemplo hidrocarbonetos da série parafinas, olefinas, naftênicas, aromáticos) e sintética ( como ésteres de ácidos dibásicos, ésteres de organofosfatos, de silicatos, silicones, compostos de ésteres de poliglicol) bem como dos diferentes aditivos agregados a cada lubrificante (como por exemplo: ácidos alquenil-succínicos, fosfatos de aminas, ésteres de ácidos graxos, polímeros de hidrocarbonetos etc) [1].



**Figura 22:** Gráfico de escores com as 26 amostras dos 4 tipos de óleos de carro;



**Figura 23:** Gráfico de Pesos indicando a faixa de variáveis com maior variação (por volta de 950 a 1300  $\text{cm}^{-1}$ )

Os grupos dos óleos HD40 e SJ50 ficam próximos pois o óleo base mineral é o mesmo. Só diferem em seus aditivos. Já os grupos semi-sintético e sintético se distanciam mais devido a diferença entre os óleos base e também à quantidade e variedade dos aditivos, que por sinal é maior em relação aos dois primeiros grupos.

Como pode ser verificado existe um agrupamento entre as amostras de acordo com o tipo de óleo. Isso é uma informação importante, principalmente para o desenvolvimento de modelos de calibração multivariada. Deverão ser desenvolvidos modelos de calibração multivariada para cada tipo específico de óleo.

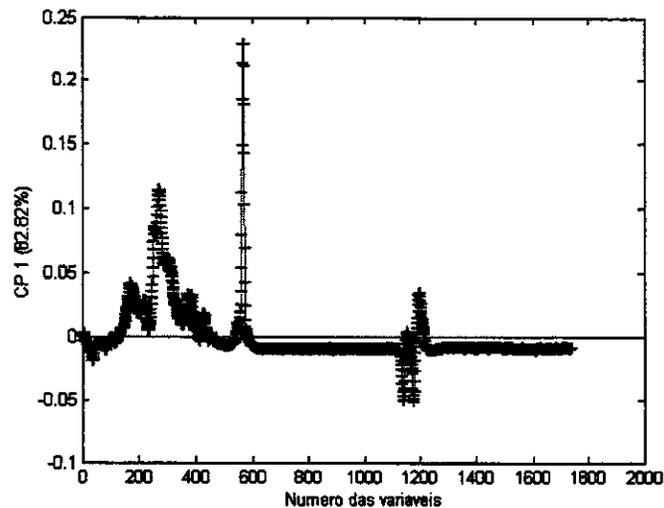
#### 4.3.1.2. Lubrificantes de motor à gasolina novos e usados

Para a separação dos grupos de óleos novos e usados foi utilizado a análise de componentes principais (PCA) com o conjunto de 51 amostras entre óleos novos e usados.

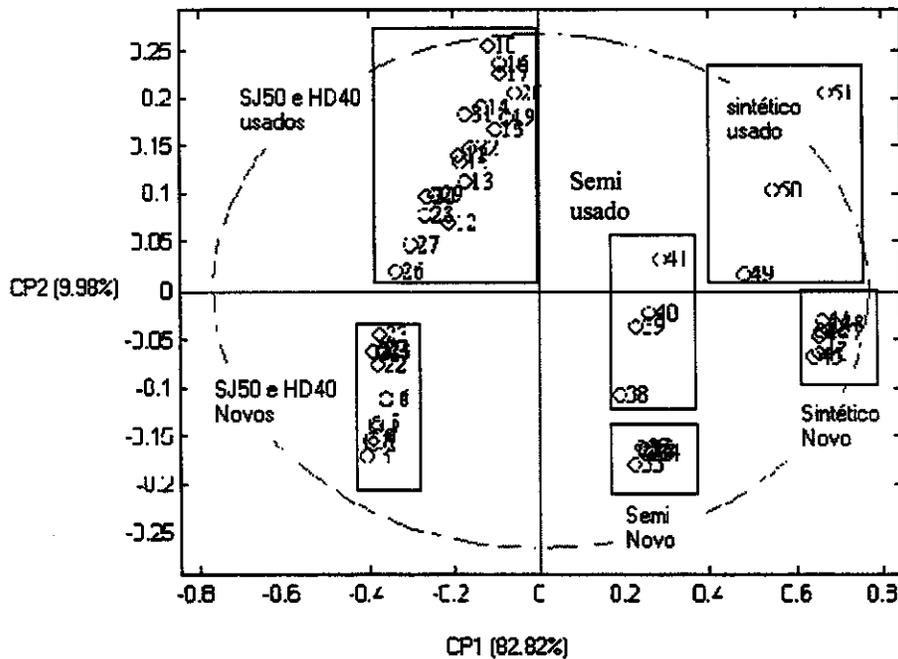
Observado o gráfico de pesos da figura 24 gerado pelo PCA é possível observar a importância das variáveis responsáveis pela diferenciação das amostras. Além das

diferenças das formulações dos lubrificantes, a variação nesta região do espectro (950 a 1300  $\text{cm}^{-1}$ ) correspondente a frequência das ligações C-O de álcoois, éteres, ácidos carboxílicos e ésteres [8] ocorre também devido aos produtos e subprodutos oriundos da oxidação e da contaminação do lubrificante durante seu uso.

O modelo desenvolvido no PCA foi centrado na média com 3 componentes principais (com 95.98% de variância explicada). Na figura 25 é apresentada a disposição de todas as amostras. Para descrever melhor, as amostras 1 a 9 são SJ50 novo, 10 a 20 SJ50 de 375 a 5600 Km, de 21 a 25 HD40 novos e 26 a 32 HD40 de 481 a 5453 Km. As amostras de 33 a 37 são semi-sintético novos e de 38 a 41 são semi-sintéticos de 904 a 4000 Km e finalmente de 42 a 48 são sintéticos novos e de 49 a 51 sintético de 770 a 7326Km. É possível observar uma separação entre os óleos de base mineral novos e usados. O conjunto dos semi-sintéticos e sintéticos novos e usados também aparecem separados.



**Figura 24:** Gráfico de escores das amostras novas e usadas dos 4 tipos de óleos de carro.



**Figura 25:** Gráfico de Pesos indicando a faixa de variáveis com maior variação (por volta de  $950$  a  $1300\text{ cm}^{-1}$ )

A figura 25 apresenta uma separação clara entre amostras de óleos minerais (SJ50 e HD40) novos e usados. No caso dos óleos com base semi-sintética e sintética, para uma melhor visualização da separação entre as classes dos novos e usados, seria melhor um conjunto com maior número de amostras.

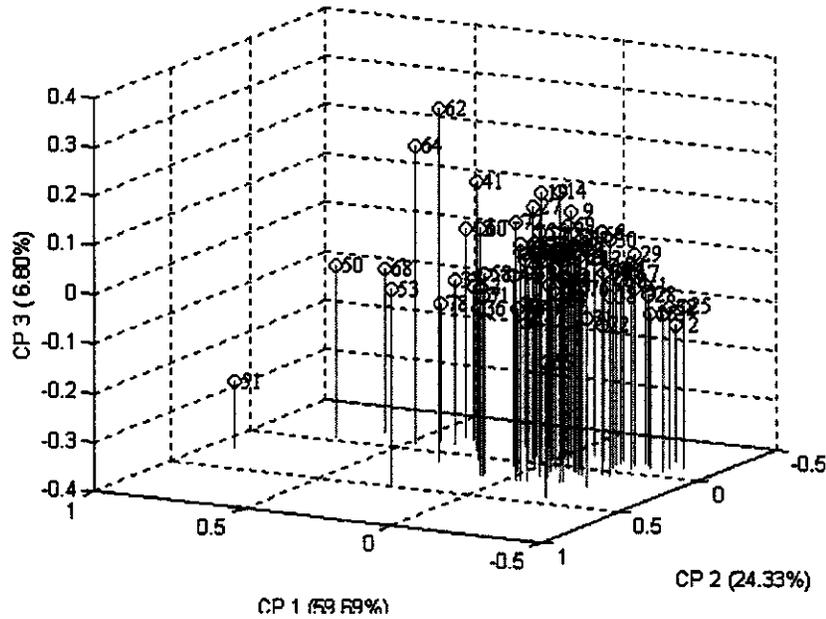
#### 4.3.2. Carta de Controle Multivariada para Lubrificante de Motor de Ônibus pelo parâmetro Viscosidade

As cartas de controle multivariada que têm os parâmetros estatístico  $Q$  e  $T^2$ , que indicam quando amostras estão fora do limite de controle, foram utilizadas para identificar se todas as 33 amostras descartadas pela empresa de ônibus Rápido Luxo estavam realmente degradadas considerando o parâmetro viscosidade a  $100^\circ\text{C}$ , que é um dos mais

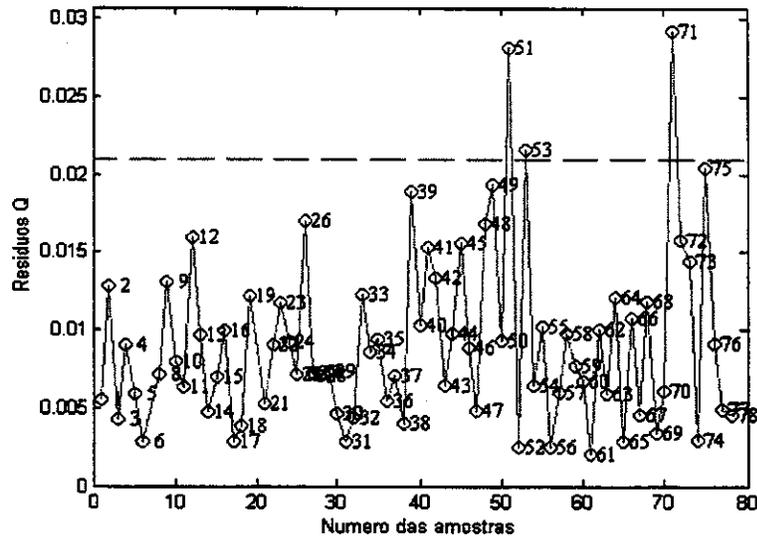
importantes parâmetros de controle de qualidade de lubrificantes. O modelo foi desenvolvido com amostras que estavam dentro da faixa de viscosidade a 100°C, admitida pela Shell® (fabricante do Rímula Plus) como normal. Esta faixa de viscosidade a 100°C é de 13,28 a 15,76 cSt. Dessa forma foram utilizadas para o modelo 43 amostras que possuíam viscosidade dentro desta faixa .

No modelo feito no PCA com 3 componentes principais utilizando as 43 amostras consideradas dentro do padrão de viscosidade aceitável, foram projetadas as 33 amostras de óleos degradados totalizando 76 amostras. Podemos observar o gráfico de escores na Figura 26 que as amostras 50, 51, 53, 62, 64, 65 e 68 são as mais distantes do centro do conjunto das amostras. Para facilitar a visualização da diferenciação do posicionamento das amostras utilizamos as cartas de controle multivariada Q (Resíduos) e Carta T<sup>2</sup> (Hottelling). Pela Carta Q (Figura 27) observa-se que as amostras 51, 53 e 71 possuem resíduo alto, indicando que não foram modeladas adequadamente e estão fora do limite de controle. Na carta T<sup>2</sup> (Figura 28) as amostras 50, 51, 53, 62, 64, 65 e 68 possuem um comportamento diferenciado da maioria também se posicionando fora do limite de controle. Assim, das 33 amostras consideradas degradadas, somente 8 delas (50, 51, 53, 62, 64, 65, 68 e 71) necessitavam, pelo parâmetro viscosidade a 100°C, realmente ser descartadas, ou seja, o óleo do motor do ônibus ser trocado.

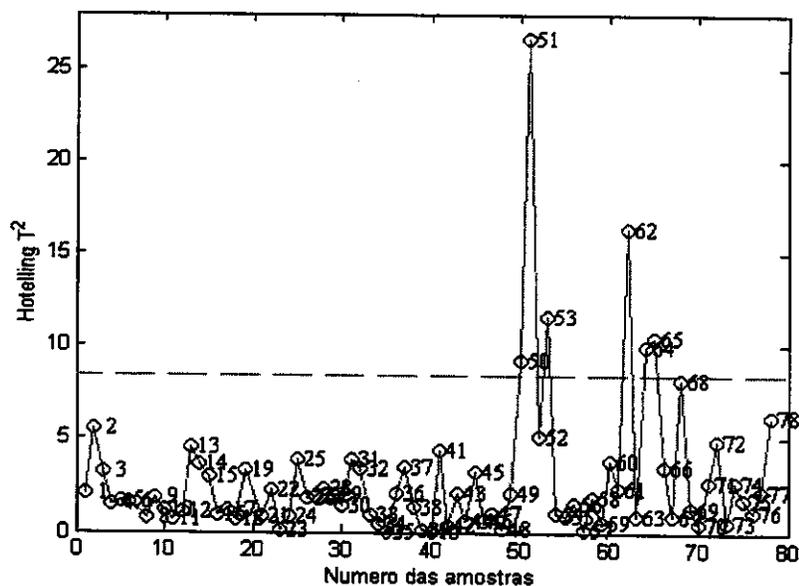
;



**Figura 26:** Gráfico de escores com a disposição das 76 amostras do conjunto (as 43 primeiras amostras (de 1 à 43) dentro da faixa de viscosidade considerada normal e as 33 últimas amostras (de 44 à 76) consideradas degradadas pela empresa)



**Figura 27:** Carta de Controle Multivariada Resíduos Q (as 43 primeiras amostras estão dentro da faixa de viscosidade considerada normal e as 33 últimas amostras consideradas degradadas pela empresa).



**Figura 28:** Carta de Controle Multivariada Hotelling  $T^2$ , ambas com as 76 amostras do conjunto (as 43 primeiras amostras estão dentro da faixa de viscosidade considerada normal e as 33 últimas amostras consideradas degradadas pela empresa).

Assim, utilizando as cartas de controle multivariadas Q (Resíduos) e  $T^2$  (Hotelling) concluiu-se que apenas 8 amostras, pelo parâmetro da viscosidade a  $100^\circ\text{C}$ , tinham mesmo a necessidade de serem descartadas.

# **CAPÍTULO V**

## ***Determinação de Contaminantes em Lubrificante Automotivo***

**Capítulo 5 – Determinação de Contaminantes em Lubrificante Automotivo**

Nesta etapa do trabalho, aplicou-se a calibração multivariada linear por mínimos quadrados (PLS) com seleção de variáveis pelo iPLS utilizando amostras de óleo lubrificante de motor automotivo AGIP SJ50 contaminados artificialmente com água, gasolina e etileno glicol. O objetivo é quantificar a presença destes contaminantes em lubrificantes projetando seus espectros de infravermelho nos modelos de calibração construídos, desenvolvendo-se assim uma nova metodologia de análise mais simples, rápida e confiável.

**5. Parte Experimental**

**5.1 Contaminação de lubrificantes automotivos**

Foi realizada a contaminação artificial do óleo para motor AGIP SJ-50 com água, etileno glicol e gasolina. As concentrações de água deionizada adicionadas ao lubrificante foram de 0,043 a 0,694% de fração mássica para comprovar que o lubrificante inicialmente não continha água, foi realizada sua análise através do método de Karl Fischer [39]. Não foi detectada presença de água nessa determinação.

Para a contaminação com etileno glicol, o óleo foi colocado em Cloreto de Cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ) por 48 horas para retirar vestígios de água presentes no lubrificante. Depois de filtradas à vácuo, as amostras de lubrificante foram contaminadas com fluido anti-congelante (etileno glicol Bhardal®) de 0,014% a 0,999% da fração mássica, visto que os níveis limites destes contaminantes encontrados em motor automotivo são de 0,3% da fração mássica [2]. Em ambos casos, adicionaram-se também 8% do aditivo detergente, já presente na formulação do óleo, cedido pela WAL QUÍMICA fornecedora da AGIP. O objetivo do detergente é a homogeneização das amostras durante a contaminação com água

e com etileno no óleo. A agitação de cada amostra, em agitador magnético, foi de aproximadamente 3 horas.

Para a contaminação com gasolina, fornecida pela Replan-Paulínia, como a porcentagem limite em motores é de 2% do volume [2], a faixa de contaminação variou de 0,32 a 8,03% da fração mássica. As amostras foram conservadas fechadas e em gelo para evitar evaporação deste contaminante.

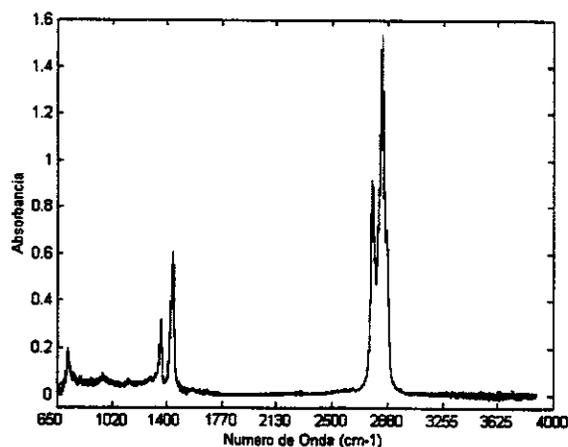
## 5.2. Espectroscopia no Infravermelho

As análises foram realizadas no espectrofotômetro Nicolet- 520 FTIR, na região do infravermelho médio, na faixa de 650-4000  $\text{cm}^{-1}$ . Os espectros de ATR, em duplicata, foram obtidos com uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 128 varreduras. Foi utilizado a cela de reflectância interna cilíndrica de Seleneto de Zinco (CIRCLE-cell).

## 5.3. Resultados e Discussões

### 5.3.1. Calibração Multivariada do Lubrificante contaminado com Gasolina

Primeiramente, os espectros das 24 amostras passaram por correção do espalhamento multiplicativo (MSC) [24,25]. Os espectros utilizados no desenvolvimento dos modelos de calibração estão apresentados na Figura 29.

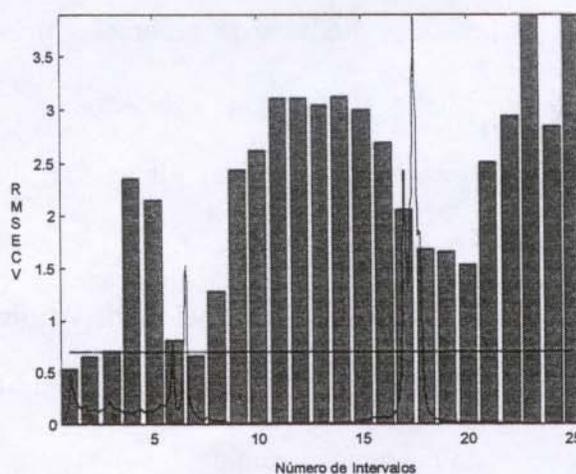


**Figura 29:** Espectros das 24 amostras de lubrificante contaminado com gasolina.

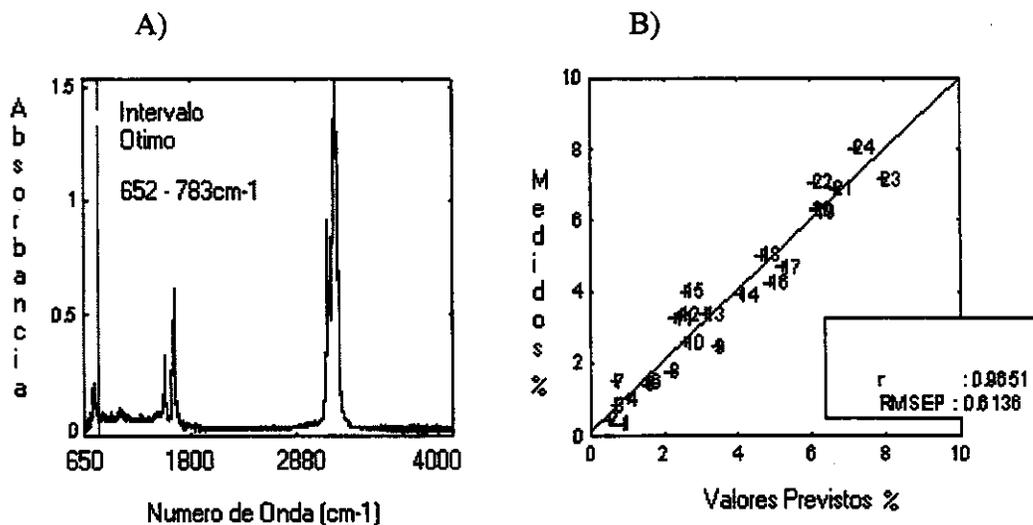
Para a construção do modelo de calibração foi realizada seleção de variáveis pelo iPLS. O espectro foi dividido em 25 modelos para a comparação dos erros Padrão de Previsão (RMSEP) destes modelos em relação ao modelo global, que utiliza todo o espectro (Figura 30).

No gráfico da Figura 31A observa-se a faixa de variáveis selecionada pelo iPLS de 1 – 69 que convertendo em unidades de número de onda é a faixa de 652 –783  $\text{cm}^{-1}$  e que corresponde as absorções dos aromáticos presentes na gasolina como: benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno, propilbenzeno [19]. No outro gráfico (Figura 31B), que relaciona as medidas de referência com as previstas, utilizando-se um procedimento de validação cruzada, observa-se a disposição das amostras pelo coeficiente de correlação (r) e pelo RMSEP.

Pode-se observar uma boa relação linear entre os valores reais e previstos, permitindo-se concluir que é possível quantificar a gasolina presente no lubrificante.



**Figura 30:** Gráfico com a faixa de variáveis selecionada pelo iPLS para amostras contaminadas com gasolina.



**Figura 31:** A) Gráfico com a faixa de variáveis selecionada pelo iPLS para amostras contaminadas com gasolina. B) Reta dos valores de referência versus previstos realizada pelo iPLS.

### 5.3.1.1. Construção e Previsão de Modelos de Calibração Multivariada – Gasolina

Para a construção dos modelos de calibração, pelo PLS toolbox – Matlab [25], foram retiradas do conjunto as amostras 1 (0.32%), 7 (1.54%) e 15 (3.98%) por se posicionarem distantes da reta do gráfico da Figura 31B. Provavelmente isso ocorreu por erros no preparo desses padrões.

Para o conjunto de calibração foram selecionadas aleatoriamente 16 amostras e para o conjunto de previsão 5 amostras. O modelo foi construído centrando os espectros na média. Assim, com esses conjuntos foram desenvolvidos modelos utilizando todas as 1738 variáveis do espectro e um segundo utilizando as 69 variáveis selecionadas pelo iPLS. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 3.

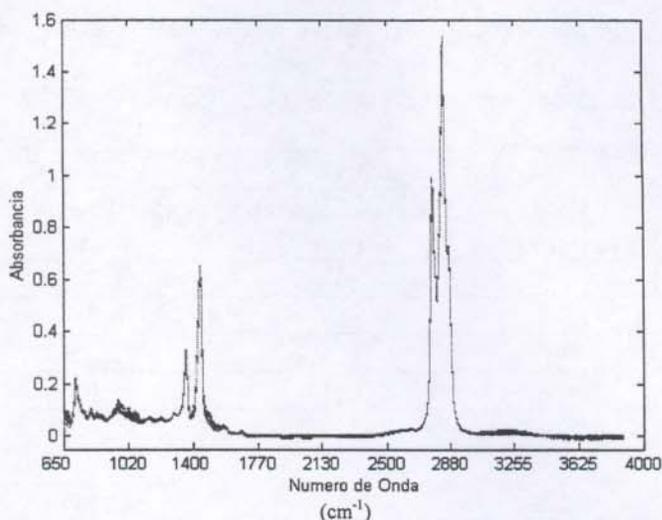
**Tabela 3:** Resultados de previsão, Erro Relativo e RMSEP para os modelos de Calibração Multivariada de Lubrificantes contaminados com Gasolina

Valor de Referência (%)	Todas Variáveis		652-783 cm <sup>-1</sup>	
	Valor Previsto (%)	Erro Relativo (%)	Valor Previsto (%)	Erro Relativo (%)
1,4	1,9	36,4	1,3	-6,7
2,6	3,9	51,0	2,8	8,8
3,4	4,0	17,2	3,2	-5,6
4,7	4,8	3,1	5,1	9,5
6,3	5,4	-13,7	5,8	-7,3
<b>RMSEP</b>	<b>0,8%</b>		<b>0,3%</b>	
<b>N° Variáveis Latentes</b>	<b>5 (99,6%)</b>		<b>6(99,6%)</b>	
<b>N° amostras conj. de calibração</b>	<b>16</b>		<b>16</b>	

Nos resultados apresentados na Tabela 1 observa-se que o modelo construído com a faixa de variáveis selecionada pelo iPLS prevê bem melhor em comparação ao modelo que utilizou todas as variáveis. Este modelo com variáveis selecionadas apresenta erros relativos na previsão menores e, conseqüentemente RMSEP (Erro Padrão de Previsão) de 0.32%, bem menor comparado ao RMSEP de 0.79% do modelo utilizando todas as variáveis.

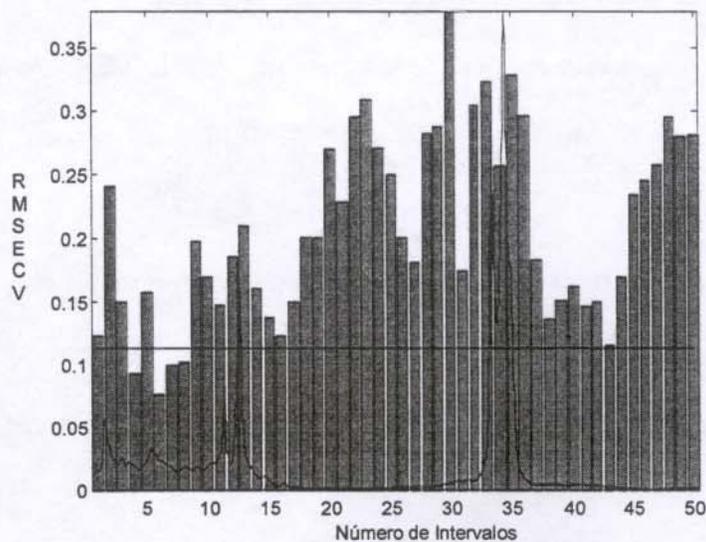
### 5.3.2. Calibração Multivariada para Lubrificante contaminado com Etileno Glicol

Os espectros das 34 amostras de lubrificante contaminados com etileno glicol são apresentados na figura 32. Neste caso, os espectros também tiveram o espalhamento multiplicativo e a linha base corrigidos.



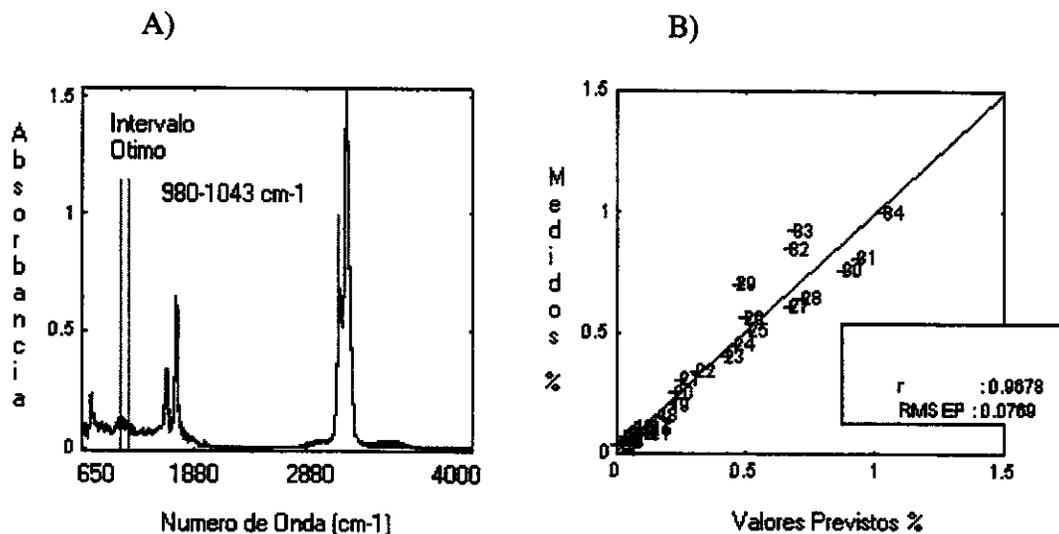
**Figura 32:** Espectros das 34 amostras de lubrificante AGIP SJ-50 contaminados com Etileno Glicol.

Realizando a seleção de Variáveis pelo iPLS na figura 33 é apresentado o gráfico de barras com os erros padrão de previsão (RMSECV) correspondente a cada um dos 50 modelos e do modelo global.



**Figura 33:** Seleção da faixa de variáveis pelo iPLS nos espectro das amostras contaminadas com etileno glicol.

Na figura 34A observa-se a faixa de 171-204 selecionada pelo iPLS corresponde as frequências de  $980-1043\text{ cm}^{-1}$ . Na Figura 34B estão apresentados os valores de referência versus previstos utilizando-se validação cruzada, onde uma amostra é sempre deixada para previsão cada vez. Esta faixa pode ser interpretada como frequências das ligações C-O de álcoois, éteres, ácidos carboxílicos ou ésteres [8]. Neste caso, foi selecionada a faixa espectral onde aparecem informações sobre o etileno glicol que é um diol. Mais uma vez pode-se observar que existe uma boa linearidade entre os valores de referência e previstos pelo modelo, indicando que o etileno glicol também pode ser determinado utilizando-se a espectroscopia no infravermelho.



**Figura 34:** A) Seleção da faixa de variáveis pelo iPLS nos espectro das amostras contaminadas com etileno glicol; B) Retas de valores de referência versus valores previstos realizada pelo iPLS.

### 5.3.2.1. Construção e Previsão de Modelos de Calibração –Etileno Glicol

Para a construção dos modelos de calibração, também realizados no PLS, foram retiradas do conjunto as amostras 29 (0,695%), 32 (0,843%) e 33 (0,925%) que também

apresentaram-se distantes da reta do gráfico da Figura 34B. Mais uma vez, pode-se dizer que estas amostras devem ter sido preparadas de maneira não adequada. Para a construção do modelo foram selecionadas, aleatoriamente, 25 amostras para o conjunto de calibração e para o conjunto de previsão, foram selecionadas outras 6 amostras. Com esses conjuntos também foram construídos os modelos utilizando todas as variáveis e o modelo utilizando a faixa selecionada. Os resultados podem ser observados na tabela abaixo (Tabela 4).

**Tabela 4:** Resultados de previsão, Erro Relativo e RMSEP para os modelos de Calibração Multivariada de Lubrificantes contaminados com Etileno Glicol

Valor de Referência (%)	Todas Variáveis		980-1043 cm <sup>-1</sup>	
	Valor Previsto (%)	Erro Relativo (%)	Valor Previsto (%)	Erro Relativo (%)
0,20	0,17	-13,3	0,19	-3,5
0,30	0,22	-25,7	0,25	-16,1
0,40	0,37	-6,5	0,42	3,9
0,56	0,42	-25,9	0,51	-9,7
0,64	0,68	6,2	0,68	6,3
0,81	0,85	5,1	0,84	3,5
<b>RMSEP</b>	<b>0,07%</b>		<b>0,04%</b>	
<b>Nº de Variáveis Latentes</b>	<b>6 (99,8%)</b>		<b>5 (99,3%)</b>	
<b>Nº amostras conj. de calibração</b>	<b>25</b>		<b>25</b>	

Os resultados apresentados também indicam que o modelo construído com a faixa de variáveis selecionada pelo iPLS, possui erros relativos de previsão menores e RMSEP de 0.04% comparado ao de 0.07% do modelo utilizando as 1738 variáveis. Uma das amostras apresenta erro relativamente alto em ambos os modelos (erros de 25.76% e 16.08%) pois deve ter ocorrido problema na homogeneização do etileno glicol no lubrificante nestes dois casos.

### 5.3.3. Calibração Multivariada do Lubrificante contaminado com Água

Os espectros das 20 amostras (Figura 35), contaminadas com água, que como nos outros conjuntos de amostras tiveram o espalhamento multiplicativo linha de base corrigidos.

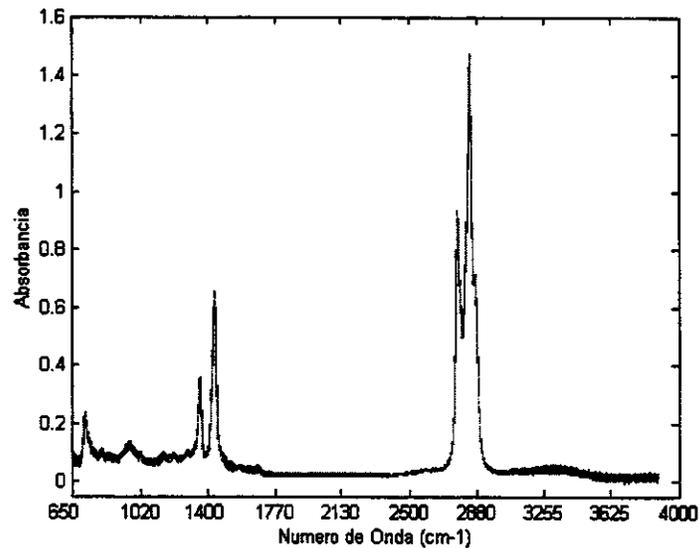


Figura 35: Espectros das 20 amostras de lubrificante contaminado com água.

Para a seleção de variáveis os espectros foram divididos em 25 modelos como pode ser observado na Figura 36.

A faixa de variáveis selecionada (Figura 37A) foi de 1518 –1587 que corresponde as frequências de 3575-3708  $\text{cm}^{-1}$ , que estão relacionadas à ligação O-H da água [8]. A figura 8B apresenta os valores de referência versus previstos utilizando-se validação cruzada.

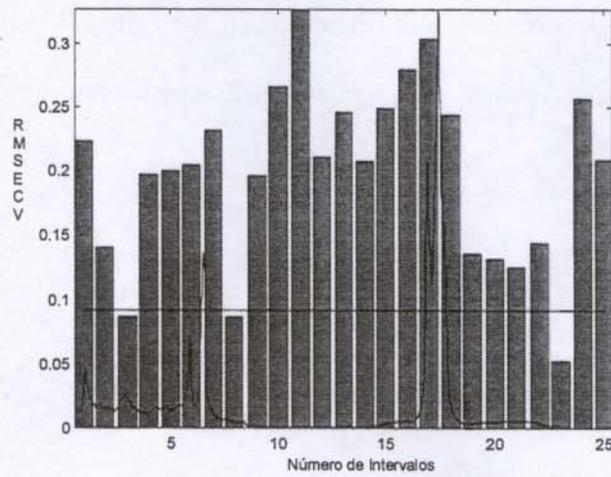


Figura 36: Seleção de Variáveis pelo iPLS para os espectros de amostras contaminadas com água

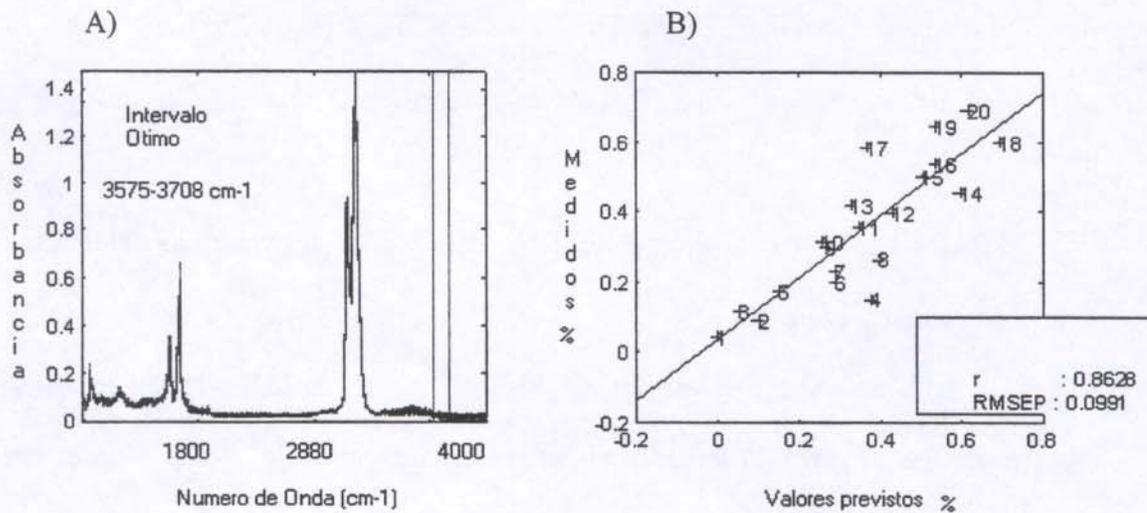


Figura 37: A) Seleção de Variáveis pelo iPLS para os espectros de amostras contaminadas com água; B) Gráfico valores de referência versus previstos

Neste caso, parece que a correlação entre os valores reais e previstos, não foi tão boa quanto as anteriores, mas mesmo assim ainda existe uma relação linear razoável entre os valores. Deve-se notar neste caso, que a faixa de concentração para as amostras é bem mais estreita (0-0.8%) e isto também acaba por se refletir no gráfico. Como será verificado posteriormente, os erros de previsões foram bastante baixos para as amostras teste.

### **5.3.3.1. Construção e Previsão de Modelos de Calibração - Água**

Para a construção dos modelos de calibração foram retiradas do conjunto as amostras 4 (0,149%), 17 ((0,583%) e a 20 (0,694%) por se apresentarem distantes da reta do gráfico da Figura 37B e que provavelmente não foram preparadas de maneira adequada.. Para o conjunto de calibração utilizou-se 12 amostras e para o conjunto de previsão 5 amostras, construindo-se modelos utilizando todas as variáveis e com a faixa selecionada.

Os resultados da Tabela 5 apresentam um RMSEP para o modelo com todas as variáveis de 0.05% e utilizando a faixa selecionada de 0.02%. Isso também indica que o modelo utilizando a faixa das 69 variáveis selecionadas (3575-3708  $\text{cm}^{-1}$ ) prevê melhor que aquele utilizando todas as variáveis do espectro. A amostra 0,174% de água, no modelo com a faixa selecionada, apresenta erro alto (20.69%) pois possui porcentagem muito baixa para a detecção no infravermelho.

**Tabela 5:** Resultados de previsão, Erro Relativo e RMSEP para os modelos de Calibração Multivariada de Lubrificantes contaminados com Água

Valor de Referência (%)	Todas Variáveis		3575-3708 cm <sup>-1</sup>	
	Valor Previsto (%)	Erro Relativo (%)	Valor Previsto (%)	Erro Relativo (%)
0,17	0,18	7,2	0,21	20,7
0,26	0,35	31,7	0,25	-3,2
0,39	0,39	-2,0	0,39	-0,4
0,45	0,48	4,8	0,48	5,2
0,54	0,47	-12,4	0,54	0,8
<b>RMSEP</b>	<b>0,05%</b>		<b>0,02%</b>	
<b>Nº de Variáveis Latentes</b>	5 (99,7%)		5 (99,0%)	
<b>Nº amostras conj. De calibração</b>	12		12	

Os modelos de calibração multivariada desenvolvidos para a quantificação de contaminantes apresentaram bons resultados com baixos erros de previsão para a quantificação de contaminantes gasolina, água e etileno glicol em lubrificantes. Os erros ainda podem ser minimizados se forem utilizadas concentrações de etileno glicol e água acima de 0,200%, utilizando um maior número de amostras e tomando cuidado com a homogeneização destas.

# **CAPÍTULO VI**

*Determinação da Degradação de Lubrificante de Motor de Ônibus e de Transmissão Automotiva*

## **CAPITULO 6 – Determinação da Degradação de Lubrificante de Motor de Ônibus e de Transmissão Automotiva**

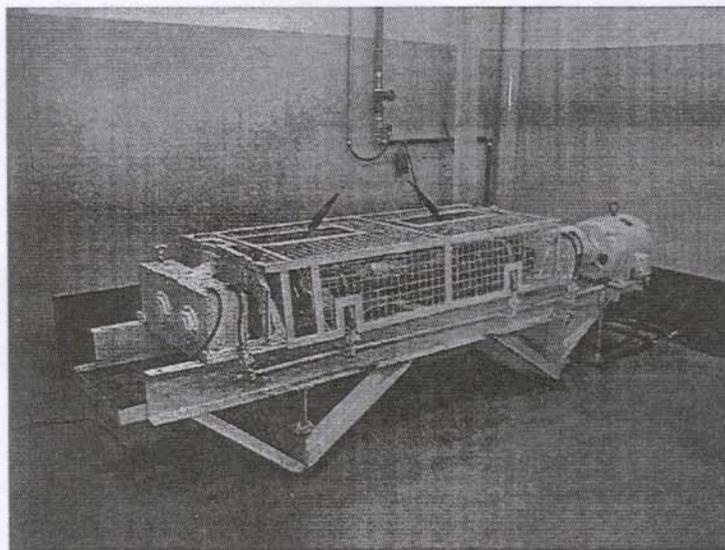
Neste capítulo aplicou-se a calibração multivariada linear por mínimos quadrados (PLS) para o desenvolvimento de modelos para determinar a viscosidade a 100°C e o índice de base total (TBN) a partir dos espectros no infravermelho médio em amostras de óleo lubrificantes de motor de ônibus Rímula Plus e amostras do óleo de Transmissão Automotiva Texaco. O objetivo foi quantificar a degradação destes lubrificantes durante o uso a partir dos seus espectros no infravermelho.

### **6. Parte Experimental**

#### **6.1. Coleta de Lubrificantes de Caixa de Transmissão Automotiva**

As amostras de transmissão foram coletadas em duas caixas de transmissão de caminhonete, da bancada de testes pertencentes a Engenharia de Testes da EATON-Divisão Transmissões em Valinhos como apresentada na Figura 38. O óleo analisado foi o Texaco® Texamatic7045E que possui quando novo, viscosidade a 100°C de 7,4 cSt.

Foram coletadas 30 amostras na temperatura média de 120°C num período de 0 a 640 horas de funcionamento da transmissão, que equivale a 200.000Km, em 5ª marcha. Outras 28 amostras foram coletadas numa temperatura média de 100°C, num período de 896 horas, também em 5ª marcha mas com um torque menor, equivalendo a 22.500Km.



**Figura 38 :** Bancada de Testes – Engenharia de Testes- EATON

### 6.2. Coleta de Lubrificantes de motor de Ônibus

As coletas feitas em motores de ônibus foram realizadas pela Empresa Rápido Luxo Campinas – Valinhos, onde foram monitorados 7 ônibus. Durante 5 meses, foram coletadas 52 amostras variando de 522 Km à 45896 Km de percurso em perímetro urbano. O óleo utilizado no teste para todos os ônibus foi **Rímula Plus**.

### 6.3. Espectroscopia no Infravermelho

As análises foram realizadas no espectrofotômetro Nicolet- 520 FTIR, na região do infravermelho médio, na faixa de  $650-4000\text{ cm}^{-1}$ . Os espectros foram obtidos com uma resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e 128 varreduras. Foi utilizada a cela de reflectância interna cilíndrica de Seleneto de Zinco (CIRCLE-cell).

#### 6.4. Medida da Viscosidade das amostras [36]

Foram realizadas, pela empresa Wal Química – Campinas, medidas de viscosidade das 30 amostras do segundo ciclo de testes nas bancadas de Transmissões e das 52 amostras de lubrificante coletados de ônibus.

Pelo procedimento ASTM D445, na medida de viscosidade determina-se o tempo, em segundos, para um volume fixo de líquido escoar por gravidade, através do capilar de um viscosímetro calibrado, a uma temperatura rigorosamente controlada, no caso de 100°C. A viscosidade cinemática é o produto da medida do tempo de escoamento e da constante de calibração do viscosímetro. Essas medidas foram realizadas em duplicata.

Para o cálculo da viscosidade utilizou-se a seguinte fórmula:

$$V_c = C \times t$$

Onde,

$V_c$  = Viscosidade Cinemática

$C$  = Constante do tubo empregado, em cSt/ segundos ( centiStokes por segundo)

Stoke =  $\text{cm}^2/\text{s}$

$t$  = tempo de escoamento da amostra, em segundo

O resultado obtido neste ensaio depende do comportamento da amostra e se aplica a líquidos cujas forças de cisalhamento sejam proporcionais (fluido com comportamento Newtoniano). Entretanto, se a viscosidade varia significativamente com a taxa de cisalhamento, resultados diferentes podem ser obtidos a partir de viscosímetros com diâmetros capilares diferentes.

## **6.5. Medida do Número Total de Basicidade (TBN) por Titulação Potenciométrica- [37]**

Para as 52 amostras de óleos de ônibus também foram realizadas as medidas do Número Total de Base (TBN) na empresa Wal Química. Este método visa a determinação de constituintes básicos contidos em: óleos lubrificantes automotivos, sulfonados de alta basicidade e aditivos. Produtos de petróleo, novos e usados, podem conter constituintes básicos que estão presentes como aditivos ou como produtos de degradação formado durante o uso. A quantidade relativa destes materiais pode ser determinada pela titulação com ácidos. A basicidade é usada como dado importante no controle de qualidade das formulações de óleos lubrificantes e como na medida da degradação do lubrificante em uso.

## **6.6. Resultados e Discussões**

### **6.6.1. Calibração Multivariada de Lubrificantes de Motor de Ônibus relacionado ao parâmetro de Qualidade TBN**

Para o desenvolvimento do modelo de calibração multivariada na Tabela 6 estão as médias dos resultados das 47 amostras, obtidos em duplicata, da titulação potenciométrica para determinação no Número de Basicidade das amostras bem como os seus respectivos desvios padrões.

**Tabela 6:** Resultados em ordem decrescente das análises de TBN (mg KOH/g) das 47 amostras de lubrificantes de ônibus

Km rodada	Média TBN (mg KOH/g)	Estimativa	Km rodada	Média TBN (mg KOH/g)	Estimativa
32003	8,44	0,01	16312	5,85	0,00
16593	8,16	0,01	20097	5,82	0,01
1936	7,96	0,03	26722	5,81	0,00
17460	7,88	0,01	18419	5,80	0,01
2790	7,52	0,27	4476	5,79	0,00
25000	7,21	0,01	24674	5,69	0,00
20739	7,16	0,01	22780	5,50	0,01
9526	7,14	0,04	10162	5,49	0,01
5583	7,12	0,01	33565	5,27	0,00
7402	7,03	0,03	20781	5,20	0,01
2427	6,96	0,05	29545	5,20	0,00
13630	6,94	0,00	15948	5,18	0,00
14627	6,57	0,04	31219	5,17	0,00
28179	6,53	0,01	15296	4,78	0,01
9282	6,27	0,01	27909	4,70	0,00
5445	6,25	0,00	34000	4,59	0,00
6424	6,20	0,01	14380	4,50	0,00
10728	6,17	0,00	17914	4,49	0,01
28206	6,11	0,00	21391	4,49	0,01
30833	6,09	0,01	30564	4,32	0,01
14276	6,00	0,01	7748	4,06	0,00
25798	5,93	0,01	19298	3,87	0,01
24599	5,86	0,01	45896	3,55	0,01
26490	5,86	0,01			

Os espectros das 47 amostras de lubrificantes de ônibus relacionados com as medidas de TBN com o espalhamento e linha de base corrigidos estão apresentados na Figura 39. Na figura 40, é apresentada uma ampliação de maior variação do espectros, que foi entre a faixa de 650 à 1400  $\text{cm}^{-1}$ .

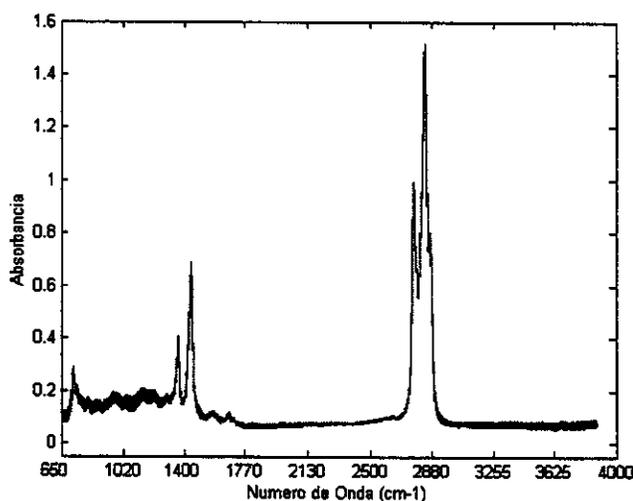


Figura 39: Espectros das 47 amostras de lubrificantes de ônibus de 1936Km à 45.896 Km

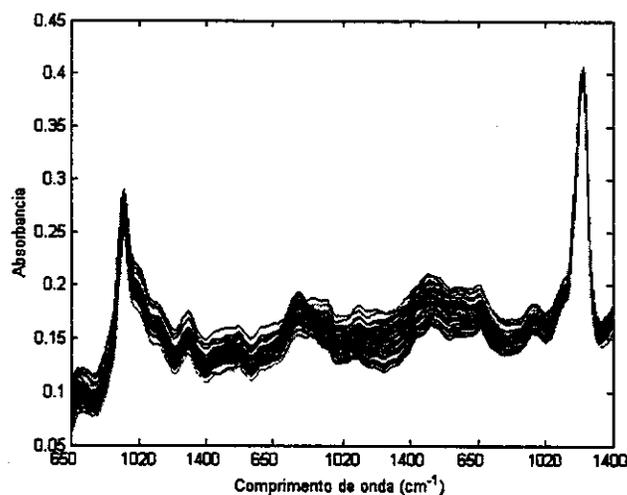


Figura 40: Ampliação da região do espectro de 650 a 1400  $\text{cm}^{-1}$  dos espectros das 47 amostras.

### 6.6.2. Construção e Previsão do Modelo de Calibração Multivariada – Ônibus TBN

Para a construção dos modelos de calibração utilizaram-se 39 amostras. O conjunto previsão foi constituído de 8 amostra, em ambos conjuntos utilizando todas as variáveis do espectro. Os resultados do modelo são apresentados na Tabela 5. Foram necessárias 8 variáveis latentes determinadas por validação cruzada que explicam 96,78% da variância dos dados.

**Tabela 7:** Resultados de previsão, Erro Relativo e RMSEP para os modelos de Calibração Multivariada de Lubrificantes Motor Ônibus- TBN

Valor de Referência (mgKOH/g)	Todas Variáveis	
	Valor Previsto (mgKOH/g)	Erro Relativo (%)
7,1	7,0	-1,2
6,3	6,4	1,7
6,1	6,1	-0,3
5,8	5,7	-2,5
5,8	5,6	-3,4
5,2	5,3	2,4
4,8	4,6	-3,9
4,5	4,7	4,4
<b>RMSEP</b>	<b>0.1%</b>	
<b>Nº de Variáveis Latentes</b>	<b>8 (96.78%)</b>	
<b>Nº amostras conj. de calibração</b>	<b>39</b>	

O modelo desenvolvido relacionando os espectros do lubrificante com as medidas de TBN apresentou erros relativamente baixos podendo ser empregado no controle de qualidade que admite estas margens de erro. Neste caso, os resultados com o iPLS foram

piores que os obtidos utilizando-se todo o espectro e desta forma os resultados com o iPLS não estão apresentados.

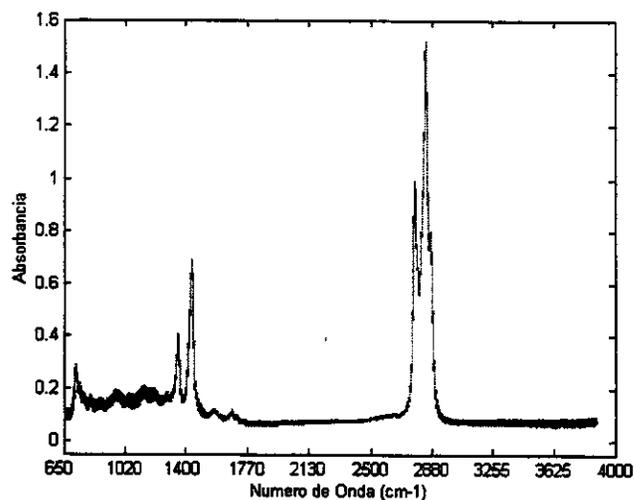
### 6.6.3. Calibração Multivariada de Lubrificantes de Motor de Ônibus relacionado ao parâmetro de Qualidade Viscosidade

Na Tabela 8 estão as médias e os desvios padrão dos resultados das 48 amostras, obtidos em duplicata, das determinações de Viscosidade a 100°C.

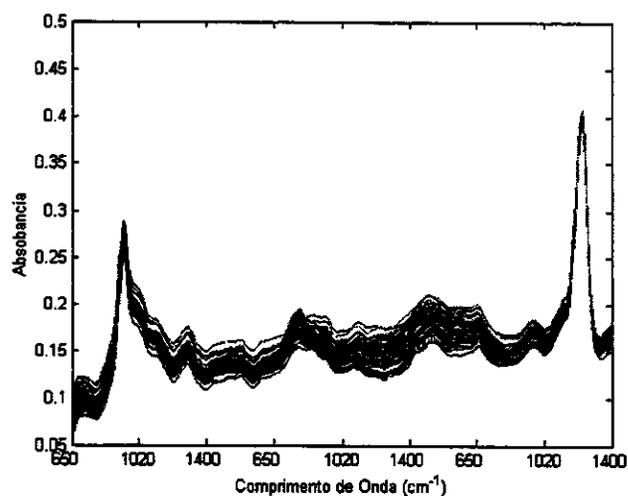
**Tabela 8:** Resultados em ordem crescente das análises de Viscosidade a 100°C (cSt.) das 48 amostras de lubrificantes de ônibus

Km rodada	Média Visc.(cSt)	Estimativa	Km rodada	Média Visc.(cSt)	Estimativa
6780	13,28	0,12	1936	14,09	0,04
522	13,30	0,01	45896	14,26	0,05
6424	13,31	0,01	24599	14,29	0,01
4476	13,33	0,03	5583	14,30	0,03
10162	13,34	0,04	7402	14,35	0,00
18419	13,52	0,03	13630	14,40	0,01
20739	13,53	0,07	30833	14,54	0,06
14380	13,54	0,01	2790	14,54	0,40
28206	13,54	0,01	5445	14,63	0,04
14627	13,58	0,63	33565	14,94	0,08
15296	13,64	0,08	22780	15,16	0,10
25798	13,65	0,04	34000	15,25	0,06
30564	13,67	0,01	31219	15,26	0,01
28179	13,69	0,02	20097	15,29	0,04
9526	13,77	0,07	15948	15,32	0,01
19298	13,81	0,01	10728	15,43	0,01
14276	13,82	0,04	7748	15,48	0,02
21391	13,85	0,01	20781	15,55	0,41
26490	13,88	0,03	17460	15,55	0,06
9282	13,92	0,01	16593	15,71	0,04
17914	13,95	0,01	26722	15,76	0,03
27909	14,02	0,11	16312	16,27	0,04
29545	14,02	0,11	32003	16,38	0,04
24674	14,05	0,09	25000	17,03	0,01

Os espectros das 48 amostras de lubrificantes de ônibus relacionados com as medidas de Viscosidade também com o espalhamento e linha base corrigidos estão apresentados na Figura 41. Na figura 42 é apresentada a ampliação da faixa de 650 à 1400  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a região de maior variação dos espectros.



**Figura 41:** Espectros das 48 amostras de lubrificantes de ônibus de 522 Km à 45.896 Km.



**Figura 42:** Ampliação da região do espectro de 650 a 1400  $\text{cm}^{-1}$  dos espectros das 48 amostras.

#### 6.6.4. Construção e Previsão do Modelo de Calibração Multivariada – Ônibus Viscosidade

Para a construção dos modelos de calibração utilizou-se 40 amostras e 8 amostras para o conjunto de previsão utilizando todas as variáveis do espectro. Os resultados do modelo são apresentados na Tabela 7. Foram utilizadas 8 variáveis latentes para a construção do modelo, que descreveu 91,73% da variância dos dados.

**Tabela 9:** Resultados de previsão, Erro Relativo e RMSEP para os modelos de Calibração Multivariada de Lubrificantes Motor Ônibus – Viscosidade

Valor de Referência(cSt)	Todas Variáveis	
	Valor Previsto (cSt)	Erro Relativo (%)
13,5	13,4	-0,6
13,7	14,0	2,3
13,8	13,4	-3,0
14,0	13,7	-2,0
14,3	14,1	-2,0
15,1	15,1	-0,6
15,4	15,1	-2,2
15,7	15,3	-2,3
<b>RMSEP</b>	<b>0.3 %</b>	
<b>Nº de Variáveis Latentes</b>	<b>8 (91.37%)</b>	
<b>Nº amostras conj. de calibração</b>	<b>40</b>	

O modelo desenvolvido relacionando os espectros do lubrificante com as medidas de Viscosidade a 100°C apresentou erros baixos, também podendo ser empregado no controle de qualidade que admite estas margens de erro. Também neste caso, os resultados com o iPLS foram piores, e por isso os resultados não foram apresentados.

### 6.6.5. Calibração Multivariada de Lubrificantes de Transmissão Automotivo relacionado ao parâmetro de Qualidade Viscosidade

Na Tabela 10 estão as médias e os desvios padrão dos resultados das 54 amostras de lubrificantes de transmissão, obtidos em duplicata, das determinações de Viscosidade a 100°C.

**Tabela 10:** Valores de Viscosidade para as 54 amostras lubrificantes Transmissão em ordem Decrescente

Horas	Km	Média Visc.(cSt)	Estimativa	Horas	Km	Média Visc.(cSt)	Estimativa
64	20300	6,56	0,02	384	121800	5,16	0,08
320	8036	6,53	0,06	448	11250	5,14	0,03
64	1607	6,51	0,01	224	71050	5,13	0,18
64	20300	6,50	0,03	704	17679	5,09	0,02
64	1607	6,44	0,00	384	9643	5,04	0,01
256	81200	6,34	0,06	256	6429	5,01	0,03
160	50750	6,19	0,01	512	162400	5,01	0,12
96	30450	6,18	0,02	384	9643	5,00	0,04
192	4821	6,11	0,08	320	8036	4,99	0,04
96	30450	6,07	0,05	443	11124	4,94	0,01
256	6429	6,00	0,04	448	142100	4,90	0,11
896	22500	5,98	0,02	512	162400	4,84	0,01
128	40600	5,71	0,01	384	121800	4,78	0,10
160	50750	5,70	0,04	512	12857	4,73	0,00
192	4821	5,67	0,04	640	203000	4,72	0,03
128	3214	5,66	0,08	640	16071	4,71	0,11
192	60900	5,50	0,01	640	203000	4,67	0,01
192	60900	5,49	0,01	576	14464	4,66	0,04
288	91350	5,49	0,01	576	14464	4,65	0,05
288	91350	5,48	0,04	832	20893	4,62	0,03
576	182700	5,47	0,05	896	22500	4,57	0,02
320	101500	5,41	0,03	576	182700	4,55	0,01
320	101500	5,39	0,01	768	19286	4,54	0,02
256	81200	5,39	0,18	832	20893	4,54	0,02
704	17679	5,38	0,01	640	16071	4,51	0,01
512	12857	5,31	0,04	768	19286	4,38	0,01
224	71050	5,18	0,01	448	142100	4,28	0,03

Na figura 43 pode-se observar os espectros após correção do espalhamento e linha base, das 54 amostras de lubrificantes de caixa de transmissão relacionados com as medidas de Viscosidade a 100°C.

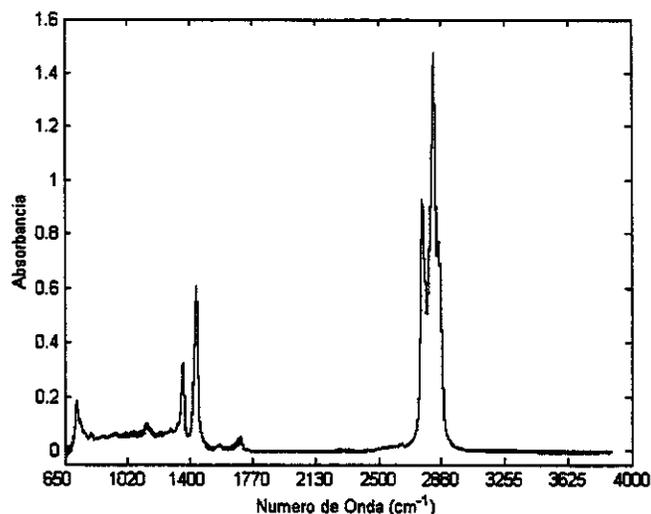


Figura 43: Espectrô das 54 amostras de lubrificante de transmissão

#### 6.6.6. Construção e Previsão do Modelo de Calibração Multivariada –Transmissão Viscosidade

Para a construção dos modelos de calibração utilizou-se 46 amostras e 8 amostras para o conjunto de previsão utilizando todas as variáveis do espectro. Foram utilizadas 8 variáveis latentes para a construção do modelo de calibração, que descreve 92,96% da variância dos dados.

Como no modelo desenvolvido para amostras de ônibus, o modelo para as amostras de caixa de transmissão apresentou erros baixos como podemos observar na Tabela 11. Dessa forma esse modelo também pode ser empregado no controle de qualidade deste lubrificante que admite estas margens de erro. Também neste caso, os resultados com o iPLS foram piores, e por isso os resultados não foram apresentados.

**Tabela 11:** Resultados de previsão, Erro Relativo e RMSEP para os modelos de Calibração Multivariada de Lubrificantes Transmissão - Eaton

Valor de Referência (cSt)	Todas Variáveis	
	Valor Previsto (cSt)	Erro Relativo (%)
6,2	6,0	-2,9
5,7	6,2	9,4
5,5	5,6	1,3
5,4	5,3	-1,4
5,1	5,6	8,2
5,0	5,4	8,7
4,9	5,0	2,7
4,7	4,8	2,3
<b>RMSEP</b>	<b>0.3%</b>	
<b>Nº de Variáveis Latentes</b>	<b>8 (92.96%)</b>	
<b>Nº amostras conj. de calibração</b>	<b>46</b>	

Assim como os outros modelos de calibração multivariada desenvolvidos neste capítulo, a quantificação da viscosidade para os lubrificantes de caixa de transmissão também apresentaram bons resultados e baixos erros de previsão (abaixo de 10%).

# CONCLUSÕES

## CONCLUSÕES

Os modelos de calibração multivariada linear desenvolvidos pelo PLS apresentaram bons resultados com baixos erros de previsão para a quantificação de contaminantes gasolina, água e etileno glicol e para a quantificação de viscosidade e TBN em lubrificantes.

No caso dos contaminantes, a aplicação de IPLS foi bem sucedida pois a informação importante do espectro não estava “espalhada” por todo ele, e sim mais localizada e identificada por este tipo de seleção de variáveis. Os erros de previsão foram baixos porém ainda podem ser minimizados se forem utilizadas concentrações de etileno glicol e água acima de 0,200%, utilizando um maior número de amostras e tomando cuidado com a homogeneização destas.

A classificação dos tipos de lubrificantes também foi clara sendo possível a identificação dos 4 tipos de óleos através do PCA: óleo com bases e aditivos diferentes, como os de base minerais (SJ50 e HD40) , semi sintético (AGIP Semi) e base sintética (AGIP SINT) como também a separação dos óleos novos e usados de bases minerais e de bases semi-sintéticas e sintéticas. Para uma melhor separação dos grupos de óleos novos e usados com bases sintéticas e semi-sintéticas sugere-se a utilização de um maior número de amostras destes lubrificantes usados. Utilizando as cartas de controle multivariadas Q (Resíduos) e  $T^2$  (Hotelling) concluiu-se que apenas 8 das 33 amostras, pelo parâmetro da viscosidade a 100°C, tinham mesmo a necessidade de serem descartadas.

As perspectivas futuras são utilizar esse conjunto de amostras de lubrificantes, realizando análises no infravermelho e desenvolvendo modelos não lineares, como aplicação de rede neurais, com o objetivo de minimizar os erros de previsão para abaixo de 3%.

# **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

### Referências Bibliográficas

- [1] Carreteiro, R.P.; Moura,C.R.S.; *Lubrificantes e Lubrificação*; Makron Books , (1998) 31-68
- [2] AGIP PETROLI - Apostila Lubrificante e Lubrificação
- [3] Hilsdorf, J.W.; Reitano,M.F.; Barros,N.D.; *Química Tecnológica*, Editado pela Faculdade de Engenharia Industrial, São Bernardo do Campo (1993) 232-236
- [4] Curso de Mecânica de Automóveis – Vol 11 – *Instituto Universal* (1988)
- [5] Wiseman M.; Ah-Sue,A.; Monitoring oil degradation using FTIR analysis, *Lubric. Eng.* (1992) 236-241
- [6] Powell, J.R.; Compton,D.A.C.; Automated FTIR spectrometry for monitoring hydrocarbon-based engine oils, *Lubric. Eng.* (1993) 233-239
- [7] Dong,J.;Voort,F.R.V.;Ismail A A.; Koblé,E.A.;Pinchuk,D.; Rapid determination of the carboxylic acid contribution to the total acid number of lubricants by Fourier transform infrared spectroscopy, *Lubric. Eng.* (2000) 12-20
- [8] Skoog, D.A.; Leary, J. J.; *Principles of Instrumental Analysis* , 4ª Ed., New York (1992) 278
- [9] Lisheng Xu; Schlup, J.R.; Application of Near-Infrared Attenuated Total Reflectance Spectroscopy for Monitoring Epoxy Resin/ Amine Cure Reactions, *Appl. Spectrosc.*, 50,1 (1996) 109-114
- [10] Harrick, N.J.; Multiple Reflection Cells for Internal Reflection Spectrometry, *Anal. Chem.*, 36, (1964) 188-191

- [11] Nakanishi, H.; Onodera, K.; Oxidation stability of synthetic lubricants, *Lubric. Eng.* (1997) 29-37
- [12] Rizvi, S.Q.A.; Additives for automotive fuels and lubricants, *Lubric. Eng.* (1999) 33-39
- [13] Van deVoort, F.R.; Ismail, A.A.; Sedman, J.; Emo, G.; Monitoring the Oxidation of Edible Oils by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, *JAOACS* 71, 3 (1994) 243-253
- [14] Ma, K.; Voort, F.R.V.; Ismail, A.A.; Sedman, J.; Quantitative determination of hydroperoxides by Fourier transform infrared spectroscopy with a disposable infrared card; *JAOCS* 75, 9 (2000) 1095-1101
- [15] Stuart, A.D.; Trotman, S.M.; Doolan, K.J.; Fredericks, P.M.; Spectroscopy measurement of used lubricating oil quality; *Appl. Spectrosc.* 43 (1989) 55-60
- [16] Kauffman, R.E.; Rapid, portable voltammetric techniques for performing antioxidant, total acid number (TAN) and total base number (TBN) measurements; *Lubric. Eng.* (1998) 39-46
- [17] Fuller, M.P.; Garry, M.C.; Stanek, Z.; An FTIR liquid analyzer; *American Lab.* (1990) 58-69
- [18] Mello, C.; Poppi, R.J.; Andrade, J.C.; Cantarella, H.; Pruning neural network for architecture optimization applied to near-infrared reflectance spectroscopic measurements. Determination of the nitrogen content in wheat leaves; *Analyst* 124 (1999) 1669-1674
- [19] Diehl, J.W.; Finkbeiner, J.W.; Disanzo, F.P.; Determination of aromatic hydrocarbons in gasolines by Gas chromatography/Fourier transform infrared spectroscopy; *Anal. Chem.* 6, 13 (1995) 2015-2019

- [20] Otto, M.; *Chemometrics – Statistics and Computer application in Analytical Chemistry*, Willey-VCH (1999)
- [21] Bruns, R.E.; Faigle, J.F.G.; *Quimiometria, Quím. Nova* (1995) 84-99
- [22] Wold, S.; Sjöström, M.; *Chemometrics, present and future success, Chem. Intell. Lab Syst.* 44 (1998) 3-14
- [23] Barthus, R.C.; “Aplicação de Métodos Quimiométricos para Análises de Controle de Qualidade de Óleos Vegetais utilizando Espectroscopia no Infravermelho e Raman” – *Tese de Mestrado* (1999)
- [24] Antti, H.; *Multivariate Characterization of Wood related Materials – Tese de Mestrado*. Umea University, Suécia (1999)
- [25] Wise, B.M.; Gallagher, N.B.; *PLS\_Toolbox for use with Matlab*, Eingevector Research Inc., Manson, (1998)
- [26] Poppi, R.J.; “Construção de um espectrofotômetro com transformada de Hadamard e sua aplicação na análise por Injeção em Fluxo” – *Tese de Doutorado* (1993)
- [27] Seasholtz, M.B.; *Making money with chemometrics, Chem. Intell lab. Syst.* 45 (1999) 55-63
- [28] Russell, E.L.; Cjhiang, L.H.; Braatz, R.D.; *Fault detection in industrial process using canonical variate analysis and dynamic principal component analysis, Chem. Intell. Lab. Systems* 51 (2000) 81-93
- [29] [Nijhuis, A.; Jong, S.; Vandeginste, B.G.M.; *The application of multivariate quality control in gas chromatography, Chem. Intell. Lab. Syst.* 47 (1999) 107-125

[30] Barthus,R.C.; Poppi,R.J.; Multivariate quality control applied to detect the soybean oil oxidation using Fourier transform Infrared spectroscopy, *Spectrosc. Let.* 35, 5, (2002) 729-739

[31] Nijhuis,A.; Jong, S.; Vandeginste,B.G.M.; Multivariate statistical process control in chromatography, *Chem. Intell. Lab. Syst.* 38 (1997) 51-62

[32] Martens H.; Naes,T.; *Multivariate Calibration*, John Wiley&Sons (1989)

[33] Geladi, P. Kowalski, B.R.; Partial Least Squares Regression: a tutorial; *Anal. Chim. Acta* 185 (1986) 1-17

[34] Luinge, H.J.; Van der Maas, J.H.; Visser, T.; Partial least squares regression as a multivariate tool for the interpretation of infrared spectra, *Chem. Intell. Lab Syst.* 28 (1995) 129-138

[35] Norgaard,L.; Saudaland,A.;Wagner,J.; Nielsen,J.P.; Munck,L.; Engelsen,S.B.; Interval Partial Least-Squares Regression (iPLS): A comparative Chemometric Study with Example from Near- Infrared Spectroscopy, *Appl. Spectrosc.* 54, 3 (2000) 413-419

[36] Wagner, J. Guideline for Interval PLS, *Food Technology*, 2000,p.2-10

[37] Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids *ASTM D445* – *American Society for Testing and Materials*

[38] Standard Test Method for Base Number Determination by Potenciometric Titration - *ASTM D4739* – *American Society for Testing and Materials* - 1999

[39] Standard Test Method for Determination of Water in Liquids Petroleum Products by Karl Fisher Reagent - *ASTM SI744* – *American Society for Testing and Materials* - 1999