



Universidade de Brasília

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Determinação de parâmetros de óleos lubrificantes de motores de ciclo Otto e ciclo Diesel através da Espectroscopia no Infravermelho, métodos multivariados e cartas de controle

Araci Araujo dos Santos Junior

Orientador

Prof. Dr. Jez Willian Batista Braga

Brasília, 2011.



Universidade de Brasília

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Determinação de parâmetros de óleos lubrificantes de motores de ciclo Otto e ciclo Diesel através da Espectroscopia no Infravermelho, métodos multivariados e cartas de controle

Araci Araujo dos Santos Junior

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de Brasília como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do Título de Mestre em Química.

Orientador

Prof. Dr. Jez Willian Batista Braga

Brasília, 2011.

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho a minha esposa Mariá Hane Ribeiro, meu verdadeiro presente, obrigado por seu amor, carinho e companheirismo, obrigado por seu apoio, ajuda e torcida durante toda a trajetória.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sempre me dar forças para alcançar meus objetivos;

A minha avó, Terezinha Lopes e minha mãe, Ana Marizete Lopes. Obrigado pelo amor, por todos os exemplos de conduta, por me guiarem sempre pelo caminho do bem, pela dedicação para me fazer entender a importância dos estudos e pelo apoio sempre, incondicionalmente;

Aos meus sogros, Marlene e Francisco, pelo presente que me deram e por tornaram-se verdadeiros pais para mim;

Ao meu irmão Lawrence, meu sobrinho Luis Eduardo, meus padrinhos Neiva e Antônio, meus tios Lisete e Valdir, meu “primo” Thiago e minha prima Gabrielle...obrigado pelo incentivo, carinho e força durante toda minha vida;

Ao meu orientador Prof. Dr. Jez Willian Batista Braga, pelos ensinamentos, paciência, atenção, amizade, incentivo e apoio;

Aos amigos da Coordenação de Lubrificantes, Maria da Conceição de Paiva França, Maristela Lopes Silva, Guilherme Vianna, Paulo Matos, Ingrid Martins, José Roberto Riston, Celma Rocco, Alberto Silva, Ralfe Borges e Hugo Poletto, pelos ensinamentos transmitidos, pela ajuda na parte experimental, incentivo, amizade e por serem como meus irmãos mais velhos aqui em Brasília;

Aos colegas de ANP, especialmente aos amigos de ABNT, pelo acolhimento e amizade que me proporcionaram desde que vim a Brasília;

A todos meus colegas de graduação (PARSA) e de minha cidade que, apesar da distância nunca deixaram de me apoiar;

Ao Instituto de Química da Universidade de Brasília, pela oportunidade de voltar a estudar;

A todos que, de alguma forma colaboraram ao longo do trabalho, meu sincero obrigado.

RESUMO

Esse trabalho objetivou o desenvolvimento de métodos alternativos para análises de óleos lubrificantes de motores ciclo Otto e ciclo Diesel. Na primeira parte deste trabalho foi proposta e validada duas metodologias quantitativas para determinação do índice de viscosidade (IV) dos óleos lubrificantes de motor através da regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) e espectroscopia no infravermelho médio. Os métodos foram diferenciados pelo conjunto de amostragem, onde o método denominado de Produtor apresentou apenas amostras dos produtores que pertencem ao Sindicato Nacional das Empresas Distribuidoras de Combustíveis e de Lubrificantes (SINDICOM) e o método denominado Total apresentou amostras de todos os produtores coletados pelo monitoramento da Agência Nacional do Petróleo (ANP) entre os meses de fevereiro e dezembro de 2010. Foram estimados os seguintes parâmetros: exatidão, precisão, ajuste, erro sistemático e capacidade de detecção. Os métodos PLS foram construídos a partir de espectros de reflexão total atenuada (ATR) no infravermelho médio, com o objetivo de tornar as análises mais rápidas, práticas e econômicas, e ambos apresentaram erros relativos percentuais na ordem de 5,2 %. Com base nas figuras de mérito estimadas, o Método Total apresentou melhores resultados e pode ser aplicado para o controle quantitativo do IV em óleos lubrificantes de motor. Na segunda parte foi proposta e validada uma metodologia para controle de qualidade dos principais parâmetros dos óleos lubrificantes de motor através das cartas de controle multivariadas (CCM). A metodologia também foi construída a partir de espectros de reflexão total atenuada (ATR) no infravermelho médio com o objetivo de controlar simultaneamente os principais parâmetros de qualidade dos óleos lubrificantes. As cartas foram capazes de identificar 96,4 % das amostras que estavam fora de controle e 80,7 % das amostras dentro de controle utilizadas para validação, sendo observada a necessidade de outros óleos básicos para melhorar a eficiência das cartas. O método propiciou uma redução no número de análises pela metodologia tradicional e obteve uma boa correlação entre os motivos da não conformidade da amostra e a identificação pela carta apropriada. Portanto, as cartas podem ser recomendadas para o controle da qualidade dos óleos lubrificantes de motor.

ABSTRACT

This study aimed the development of alternative methods for analysis of lubricating oils for engines Otto and Diesel cycle. In the first part of this work was proposed and validated two methods for quantitative determination of the viscosity index (IV) of the engine lubricating oils through partial least squares regression (PLS) and mid-infrared spectroscopy. The methods are differentiated by the sampling set, where the method named Producer were developed only with samples of producers who belong to the National Syndicate of Distributors of Fuels and Lubricants (SINDICOM) and the method named Total used samples of all producers collected by monitoring of National Petroleum Agency (ANP) between February and December of 2010. The validation of the methods was performed estimating: accuracy, precision, fit, systematic error and detection capability. The PLS methods were constructed from spectra of attenuated total reflection (ATR) in the mid-infrared, with the purpose of making the analysis faster, practical and economical, and both showed relative errors of the order of 5.2 %. Based on estimated figures of merit, the total method showed better results and can be applied to the quantitative control of IV in engine lubricating oils. In the second part was proposed and validated a methodology for quality control of engine lubricating oils using multivariate control charts (CCM). The methodology was also constructed from spectra of attenuated total reflection (ATR) in the mid-infrared in order to simultaneously control the main parameters of quality of lubricating oils. The charts were able to identify 96.4 % of the samples that were out of control and 80.7 % of the samples within the control used for validation, revealing the need of include other base oils to improve the efficiency of the charts. The method provided a reduction in the number of tests by the traditional method and obtained a good correlation between the reasons for non-conformity of the sample and identifies the appropriate chart. Therefore, the charts can be recommended for the quality control of engine lubricating oils.

ÍNDICE

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS	X
LISTA DE ESQUEMAS	XIII
LISTA DE FIGURAS.....	XIV
LISTA DE TABELAS.....	XVIII
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1 ÓLEOS LUBRIFICANTES	7
2.1.1 Óleos Básicos.....	7
2.1.2 Aditivos.....	13
2.1.3 Principais classificações.....	14
2.1.4 O Controle de Qualidade nos Óleos Lubrificantes	21
2.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.....	21
2.2.1 Princípios Gerais.....	21
2.2.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT- IR)	28
2.2.3 Reflexão Total Atenuada (ATR)	31
2.2.4 Aplicações da Espectroscopia no Infravermelho em Óleos Lubrificantes	33
2.3 QUIMIOMETRIA.....	35
2.3.1 Calibração Multivariada	36
2.3.1.1 Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS).....	37
2.3.1.2 Detecção de Amostras Anômalas	45
2.3.1.3 Validação e Figuras de Mérito.....	47
2.3.2 Cartas de Controle Multivariadas (CCM).....	51
2.3.2.1 Cartas de Controle Multivariadas Baseadas na Divisão do Espectro em NAS, Interferentes e Resíduos	52
2.3.2.2 Construção da Carta de Controle Multivariada para o Analito (carta NAS).....	53
2.3.2.2.1 Carta de Controle NAS.....	56
2.3.2.2.2 Carta de Controle Interferente	57
2.3.2.2.3 Carta de Controle Resíduo	60

3. PARTE EXPERIMENTAL	63
3.1 CONJUNTO DE AMOSTRAGEM.....	63
3.2 ENSAIOS FÍSICO-QUÍMICOS.....	68
3.2.1 Viscosidade Dinâmica.....	68
3.2.2 Viscosidade Cinemática.....	69
3.2.3 Índice de Viscosidade	69
3.2.4 Determinação de Elementos.....	71
3.2.5 Infravermelho.....	71
3.3 ANÁLISE DE DADOS	72
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
4.1 DETERMINAÇÃO DO IV EM ÓLEOS LUBRIFICANTES DE MOTOR POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO E PLS.....	74
4.1.1 Modelo de Regressão PLS para Determinação do IV – Método Total	78
4.1.2 Modelo de Regressão PLS Para Determinação do IV – Método Produtor.....	86
4.2 CONTROLE DE QUALIDADE DE ÓLEOS LUBRIFICANTES DE MOTOR ATRAVÉS DE CARTAS DE CONTROLE MULTIVARIADAS.....	94
4.2.1 Construção das Cartas de Controle Multivariada	97
4.2.2 Validação das Cartas de Controle Multivariada	102
5. CONCLUSÕES.....	110
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	112

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
API	Instituto de Americano de Petróleo (<i>American Petroleum Institute</i>)
ASTM	Sociedade Americana de Testes e Materiais (<i>American Society for Testing and Materials</i>)
ATIEL	Associação Técnica da Indústria Européia de Lubrificantes (<i>Association Technique de L'Industrie Européenne des Lubrifiants</i>)
ATR	Reflexão Total Atenuada (<i>Attenuated Total Reflectance</i>)
CAL	Calibração
CCM	Cartas de Controle Mutivariadas
CCS	Simulador de Partida a Frio (<i>Cold Cranking Simulator</i>)
CD	Capacidade de Detecção
CLS	Regressão Linear Múltipla por Mínimos Quadrados Clássicos (<i>Classical Least Squares</i>)
CV	Validação Cruzada (<i>Cross Validation</i>)
FIR	Região do Infravermelho Distante (<i>Far Infrared Region</i>)
FT-IR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (<i>Fourier Transform Infrared Radiation</i>)
IAT	Índice de Acidez Total
IBT	Índice de Basicidade Total
INT	Interferente
IV	Índice de Viscosidade

MIR	Região do Infravermelho Médio (<i>Medium Infrared Region</i>)
MLR	Regressão Linear Múltipla (<i>Multiple Linear Regression</i>)
NAS	Sinal Analítico Líquido (<i>Net Analyte Signal</i>)
NIR	Região do Infravermelho Próximo (<i>Near Infrared Region</i>)
OPT	Otimizado (<i>Optimized</i>)
PC	Componente Principal (<i>Principal Component</i>)
PCA	Análise de Componentes Principais (<i>Principal Components Analysis</i>)
PCR	Regressão por Componentes Principais (<i>Principal Component Regression</i>)
PLS	Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (<i>Partial Least Squares</i>)
REP	Erro Relativo de Predição (<i>Relative Error of Prediction</i>)
RES	Resíduo
RMSEC	Raiz Quadrada do Erro Médio Quadrático de Calibração (<i>Root Mean Square Error of Calibration</i>)
RMSECV	Raiz Quadrada do Erro Médio Quadrático de Validação Cruzada (<i>Root Mean Square Error of Cross Validation</i>)
RMSEP	Raiz Quadrada do Erro Médio Quadrático de Previsão (<i>Root Mean Square Error of Prediction</i>)
SAE	Sociedade dos Engenheiros Automotivos (<i>Society of Automotive Engineers</i>)
SINDICOM	Sindicato Nacional das Empresas Distribuidoras de Combustíveis e de Lubrificantes
VAL	Validação

VL

Variável Latente

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Análise dimensional da unidade de viscosidade dinâmica. 16

Esquema 2: Análise dimensional da unidade de viscosidade cinemática. 16

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Cromatograma de um óleo básico mineral com alto IV.....	9
Figura 2: Principais reações de hidrogenação para eliminação dos compostos indesejáveis.....	12
Figura 3: Estrutura química dos principais óleos básicos sintéticos..	13
Figura 4: Representação da estrutura química de alguns aditivos..	14
Figura 5: Modelo de camadas paralelas do fluido.....	15
Figura 6: Tubo capilar para a determinação da viscosidade cinemática.....	17
Figura 7: Tipo de vibrações moleculares no infravermelho. O sinal positivo indica movimento na direção do leitor e o sinal negativo indica sentido contrário.	24
Figura 8: Interferômetro de Michelson iluminado por uma fonte de radiação monocromática e interferograma..	29
Figura 9: Representação esquemática da reflexão da radiação na técnica ATR após interagir com a amostra. η_1 é o índice de refração do cristal ATR, η_2 é o índice de refração da amostra e θ é o ângulo de incidência do feixe.	31
Figura 10: Espectro no infravermelho médio típico de um óleo lubrificante automotivo..	33
Figura 11: Organização dos dados em uma matriz a partir de espectros no infravermelho.....	37
Figura 12: Decomposição da matriz de dados X nas matrizes de escores (T), de pesos (P) e de resíduos (E)..	39
Figura 13: Gráfico do RMSECV em função da dimensionalidade de modelos de regressão para dois conjuntos de dados.....	42
Figura 14: Efeito da primeira e segunda derivadas em bandas sobrepostas.	44
Figura 15: Representação da decomposição do espectro x no vetor $x \perp$ (NAS + resíduos), interferentes x_{int} , NAS x_k* e resíduos x_{res} ..	52
Figura 16: Representação da Carta de Controle NAS para (+) as amostras de calibração, (●) amostras de validação; (—) média; (—) Limite de Confiança de 95 %; (—) Limite de Confiança de 99 %.	56
Figura 17: Representação da Carta de Controle Interferente para (+) as amostras de calibração, (●) amostras de validação; (—) Limite de Confiança de 95 %; (—) Limite de Confiança de 99 %.	58

Figura 18: Representação da Carta de Controle Resíduo para (+) as amostras de calibração, (●) amostras de validação; (–) Limite de Confiança de 95 %; (–) Limite de Confiança de 99 %.	60
Figura 19: Representação em percentagem de cada nível de desempenho API.	65
Figura 20: Representação em percentagem de cada Grau de Viscosidade SAE.	66
Figura 21: Espectros FT-MIR das 1085 amostras de óleos lubrificantes de motor utilizadas na construção dos modelos.	75
Figura 22: Primeira derivada e normalização de vetor dos espectros FT-MIR das amostras de calibração do Método Total, destacando-se as regiões espectrais selecionadas.	76
Figura 23: Primeira derivada e normalização de vetor dos espectros FT-MIR das amostras de calibração do Método Produtor, destacando-se as regiões espectrais selecionadas.	77
Figura 24: Gráfico dos resultados obtidos pelo método de validação cruzada utilizado na escolha do melhor número de variáveis latentes da Rodada 1 tanto do Método Total como do Método Produtor. Em vermelho, o número de VL escolhido para método.	78
Figura 25: Gráfico dos valores de resíduo espectral <i>versus</i> os valores de <i>leverage</i> obtidos para o conjunto de calibração da Rodada 1 do Método Total.	81
Figura 26: Gráfico do valor de referência do método padrão <i>versus</i> o erro absoluto do modelo PLS para o conjunto de calibração da Rodada 1 do Método Total.	82
Figura 27: Gráfico dos valores de referência <i>versus</i> os valores estimados pelo modelo PLS para os conjuntos de calibração e de validação da Rodada 6 do Método Total.	83
Figura 28: Gráfico do valor de referência do método padrão <i>versus</i> o erro absoluto do modelo PLS para o conjunto de calibração e de validação da Rodada 6 do Método Total.	84
Figura 29: Resultados obtidos pelo Método Total para amostras utilizadas no cálculo da precisão média.	85
Figura 30: Gráfico dos valores de resíduo espectral <i>versus</i> os valores de <i>leverage</i> obtidos para o conjunto de calibração da Rodada 1 do Método Produtor.	88
Figura 31: Gráfico do valor de referência do método padrão <i>versus</i> o erro absoluto do modelo PLS para o conjunto de calibração da Rodada 1 do Método Produtor.	89
Figura 32: Gráfico dos valores de referência <i>versus</i> os valores estimados pelo modelo PLS para os conjuntos de calibração e de validação da Rodada 5 do Método Produtor.	90
Figura 33: Gráfico do valor de referência do método padrão <i>versus</i> o erro absoluto do modelo PLS para o conjunto de calibração e de validação da Rodada 5 do Método Produtor.	91

Figura 34: Resultados obtidos pelo Método Produtor para amostras utilizadas no cálculo da precisão média.....	92
Figura 35: Descrição de todos os conjuntos formados usados na calibração e validação das cartas de controle.....	95
Figura 36: Espectros pré-processados dos 6 óleos básicos minerais utilizados para definição do espaço dos interferentes.....	96
Figura 37: Espectros pré-processados das amostras de controle utilizadas para construção das cartas de controle.	96
Figura 38: Vetor óleo base resultante da divisão espectral das amostras sob controle usadas na calibração.	99
Figura 39: Vetor Aditivo resultante da divisão espectral das amostras sob controle usadas na calibração.	99
Figura 40: Vetor Resíduo resultante da divisão espectral das amostras sob controle usadas na calibração.	100
Figura 41: Carta de Controle Aditivo (NAS) com 97 amostras de calibração. (–) Média; (–) Limite de Confiança de 95 %; (–) Limite de Confiança de 99 % .	101
Figura 42: Carta de Controle de Óleos Base (interferente) contendo 97 amostras de calibração. (–) Limite de Confiança de 95 %; (–) Limite de Confiança de 99 % .	101
Figura 43: Carta de Controle Resíduos contendo 97 amostras de calibração. (–) Limite de Confiança de 95 %; (–) Limite de Confiança de 99 % .	102
Figura 44: Carta de Controle Aditivo (NAS) para as amostras de (+) calibração, validação (●) dentro e (x) fora de controle. (–) Média; (–) Limite de Confiança de 95 %; (–) Limite de Confiança de 99 % .	103
Figura 45: Carta de Controle de Óleo Base (interferente) para as amostras de (+) calibração, validação (●) dentro e (x) fora de controle. (–) Limite de Confiança de 95 %; (–) Limite de Confiança de 99 % .	103
Figura 46: Carta de Controle Resíduos para as amostras (+) calibração, validação (●) dentro e (x) fora de controle. (–) Limite de Confiança de 95 %; (–) Limite de Confiança de 99 %	104
Figura 47: Vetor Aditivo resultante da divisão espectral das amostras sob controle usadas na validação.	106
Figura 48: Vetor Aditivo resultante da divisão espectral das amostras fora de controle usadas na validação.	106
Figura 49: Vetor Resíduo resultante da divisão espectral das amostras sob controle usadas na validação.	107

Figura 50: Vetor Resíduo resultante da divisão espectral das amostras fora de controle usadas na validação..... 107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação da API e da ATIEL para óleos básicos.	8
Tabela 2: Estrutura química predominante em cada classe dos óleos básicos minerais.....	9
Tabela 3: Principais diferenças nas características dos óleos básicos minerais parafínicos e naftênicos.	10
Tabela 4: Produção e importação de óleos básicos no Brasil.	11
Tabela 5: Classificação de óleos lubrificantes automotivos pela norma SAE J 300.	18
Tabela 6: Sistema de classificação API para óleos lubrificantes automotivos motores a gasolina.	19
Tabela 7: Sistema de classificação API para óleos lubrificantes automotivos motores ciclo Otto.	20
Tabela 8: Regiões Espectrais do Infravermelho.	22
Tabela 9: Número de amostras e tipo de motor para cada nível de desempenho API.....	64
Tabela 10: Grupo e nº de amostras para cada Grau de Viscosidade SAE.....	65
Tabela 11: Número de Amostras para Produtor.	67
Tabela 12: Erros médios quadráticos, número de Variáveis Latentes e número de <i>outliers</i> identificados no Método Total com cada um dos critérios utilizados.	80
Tabela 13: Resultados de Figuras de Mérito para o Método Total.	83
Tabela 14: Erros médios quadráticos, número de variáveis latentes e número de <i>outliers</i> identificados no Método Produtor com cada um dos critérios utilizados.	87
Tabela 15: Resultados de Figuras de Mérito para o Método Produtor.	90
Tabela 16: Número de <i>outliers</i> identificados para o conjunto de amostras sob controle utilizadas na etapa de calibração.	98
Tabela 17: Identificação do número de amostras sob controle e fora de controle usadas na validação de cada carta que excederam o limite de confiança de 95 %.	104

CAPÍTULO 1
Introdução e Objetivos

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Nas últimas décadas, o mundo observou um notável desenvolvimento tecnológico em todos os setores, especialmente no automotivo. O desenvolvimento de novos motores e outros equipamentos, sempre levando em consideração as restrições ambientais, os requisitos de eficiência e a economia de combustíveis, fez com que crescesse a importância dos óleos lubrificantes e dos processos de lubrificação devido, principalmente, aos aumentos de potência dos motores que ocasionam uma exigência maior sobre o mesmo e evitando assim um desgaste excessivo do motor e prolongando a sua vida útil.¹

Com a tecnologia dos motores avançando, a qualidade dos óleos lubrificantes também tende a avançar, e com isso cresce a necessidade por metodologias que monitorem a qualidade dos óleos no setor produtivo e também nas agências de regulação. Em virtude disso, o setor de lubrificantes deve possuir mecanismos para monitorar a qualidade dos produtos elaborados pelo mercado de forma representativa, ágil e eficiente.

Uma das grandes dificuldades desse monitoramento ou controle de qualidade é a grande variedade de óleos lubrificantes automotivos de ciclo Otto e ciclo Diesel registrados no país (4000 registros segundo a Agência Nacional do Petróleo (ANP) em 2011), o que torna dispendioso para o setor proceder essas análises devido às muitas especificações técnicas e à quantidade de tempo que elas demandarão para serem verificadas. Portanto, é importante a busca de métodos de análise alternativos confiáveis entre os ensaios que permitirão ao setor a redução do tempo de análise, além de propiciar uma redução do consumo dos insumos utilizados nos ensaios, uma menor geração de resíduos, uma maior praticidade, eficiência e segurança.^{2,3}

Na literatura, o uso da espectroscopia vibracional no infravermelho, por ser um método rápido, econômico, não destrutivo e que requer pouco ou nenhum preparo da amostra, combinada com a calibração multivariada, tem se mostrado um método alternativo eficiente no controle de qualidade de óleos

lubrificantes.^{2,4,5} Entretanto, apesar da validação dos métodos propostos e da recomendação do seu uso por seus autores, até o momento não foram encontrados trabalhos utilizando um conjunto de amostras que abranja os diferentes fabricantes ou marcas de óleo e faixas de amplitude de propriedade mais amplas, sendo este um aspecto importante a ser investigado e que, a partir de sua verificação, pode viabilizar a utilização da espectroscopia vibracional no infravermelho aliada com a calibração multivariada no monitoramento da qualidade de óleos lubrificantes pelos órgãos de fiscalização. Além disso, a utilização de cartas de controle multivariadas para o monitoramento da qualidade de óleos lubrificantes ainda não foi descrito na literatura, sendo esta uma metodologia que apresenta grande potencial para possibilitar uma significativa redução do tempo, custo e insumos nas análises de rotina.

A presente dissertação de mestrado tem como um dos seus objetivos construir e validar um método baseado em calibração multivariada por regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) combinada com espectroscopia vibracional na região do infravermelho médio por reflexão total atenuada (ATR) a fim de quantificar o índice de viscosidade (IV) em amostras de óleos lubrificantes de motor.

Também tem como objetivo desenvolver e validar um método para o monitoramento da qualidade de óleos lubrificantes baseado em cartas de controle multivariadas combinada com espectroscopia vibracional na região do infravermelho médio por reflexão total atenuada (ATR), as quais consideram simultaneamente os principais parâmetros de qualidade de óleos lubrificantes de motor (viscosidade dinâmica pelo simulador de partida a frio - CCS, do inglês *Cold Cranking Simulator*, viscosidade cinemática a 40 °C e a 100 °C, índice de viscosidade e a determinação da concentração dos elementos cálcio, fósforo, magnésio e zinco).

Os dois métodos visam tornar as análises de monitoramento da qualidade dos óleos lubrificantes comercializados no Brasil mais rápidas, práticas, econômicas, seguras e eficientes, utilizando um conjunto de amostras que

abrange os mais diferentes tipos de óleos (quanto à origem dos óleos básicos, a diversidade de produtores e marcas e suas classificações).

Essa dissertação foi dividida em seis capítulos, os quais procuraram apresentar de forma clara todo o trabalho realizado. Nesse primeiro capítulo foi apresentado uma breve introdução e os objetivos do trabalho.

Já o segundo capítulo apresenta uma revisão bibliográfica e teórica dos assuntos abordados nesse trabalho. É dividido em três partes. Na primeira parte são apresentados os fundamentos teóricos dos óleos lubrificantes de motor. Na segunda, são apresentados os princípios gerais da espectroscopia no infravermelho, seus aspectos instrumentais, as medidas por reflexão total atenuada e algumas aplicações em determinações de parâmetros de qualidade dos óleos lubrificantes. Finalmente, na terceira parte são apresentados alguns trabalhos da literatura envolvendo a análise de parâmetros de qualidade dos óleos lubrificantes e a calibração multivariada, bem como os fundamentos teóricos para construção e validação das cartas de controle multivariadas e dos modelos de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS).

O terceiro capítulo apresenta a descrição da parte experimental do trabalho. Primeiramente, é descrito a composição do conjunto de amostragem. Em seguida, são abordados os ensaios físico-químicos realizados nessa dissertação, descrevendo, em detalhes, a metodologia aplicada. Por último são apresentados os programas utilizados para o desenvolvimento dos modelos PLS e das cartas de controle.

O quarto capítulo apresenta os resultados e as discussões gerados pela construção e validação dos dois métodos PLS (Total e Produtor, construídos como métodos alternativos ao método padrão de determinação do IV) e das cartas de controle multivariadas (construídas para o controle de qualidade simultâneo dos principais parâmetros dos óleos lubrificantes).

O quinto capítulo apresenta as conclusões da pesquisa, avaliando os métodos multivariados propostos para a determinação do IV por espectroscopia no infravermelho e as cartas de controle.

Por fim, o sexto Capítulo apresenta a lista de referências dos trabalhos que contribuíram para a confecção dessa dissertação.

CAPÍTULO 2
Revisão Bibliográfica

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ÓLEOS LUBRIFICANTES

Por lubrificante compreende-se o material que, colocado entre duas superfícies móveis ou uma fixa e outra móvel, forma uma película protetora que tem como função principal minimizar o contato entre elas e, conseqüentemente, reduzir o atrito. O lubrificante também tem como função auxiliar na diminuição do desgaste devido ao atrito, no resfriamento do sistema, na vedação de componentes, na limpeza entre as peças e na proteção contra a corrosão.¹

Dependendo da aplicação, o lubrificante pode se apresentar sob as seguintes formas: sólida (por exemplo, grafite), pastosa (graxas) e líquida (óleos lubrificantes).^{1,6}

Os óleos lubrificantes são classificados em função do campo de aplicação, sendo dividido em duas grandes classes: os óleos lubrificantes industriais e os óleos lubrificantes automotivos.⁶ Os óleos lubrificantes industriais podem ser constituídos de vários materiais, tais como: óleos básicos, água, silicone, poliglicóis, ésteres de organofosfatos e de silicatos, etc.¹ Essa classe inclui os óleos para compressores, transformadores, mancais, de corte, etc. Já os óleos lubrificantes automotivos são constituídos de aditivos (cerca de 7 % em volume) e, principalmente, de misturas de óleos básicos (cerca de 93 % em volume).^{1,7}

2.1.1 Óleos Básicos

Os óleos lubrificantes básicos são classificados em função de alguns dos seus parâmetros de qualidade. Com o intuito de padronizar as especificações para todas as refinarias existentes no mundo e atender as necessidades de qualidade da indústria automobilística, o Instituto Americano de Petróleo (API,

do inglês *American Petroleum Institute*) nos Estados Unidos e a Associação Técnica da Indústria Europeia de Lubrificantes (ATIEL, do francês *Association Technique de L'Industrie Européenne des Lubrifiants*) na Europa classificaram os óleos básicos em 4 tipos principais, sendo que, para o óleo básico tipo mineral, foram adotados mais três critérios de classificação, a saber: teor de enxofre, teor de saturados e o índice de viscosidade. Dessa forma, os óleos básicos podem ser agrupados em seis grupos, apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Classificação da API e da ATIEL para óleos básicos.

Grupo I	Grupo II	Grupo III	Grupo IV	Grupo V	Grupo VI
Saturados < 90 %	Saturados > 90 %	Saturados > 90 %	Polialfa- olefinas (PAO)	Ésteres, poliglicóis, naftênicos, etc.	Polinterna- olefinas (PIO)
Enxofre > 0,03 %	Enxofre < 0,03 %	Enxofre < 0,03 %			
80 < IV < 120	80 < IV < 120	IV > 120			

Adaptado da referência 1.

Também é possível classificar os óleos básicos conforme sua origem como mineral, sintético, animal ou vegetal.⁸ No Brasil, os óleos lubrificantes automotivos são formulados a partir dos óleos básicos minerais e/ou óleos básicos sintéticos. Os óleos básicos minerais e os sintéticos geralmente são derivados do petróleo e são obtidos através da destilação do petróleo cru (óleo básico mineral) ou através da síntese de compostos relativamente puros com propriedades para uso como lubrificantes (óleo básico sintético).^{1,9}

Os óleos básicos minerais são constituídos de uma mistura de compostos com diferentes pesos moleculares, conforme demonstrado na Figura 1, onde é apresentado um cromatograma de óleo básico mineral com alto índice de viscosidade com grande número de picos.

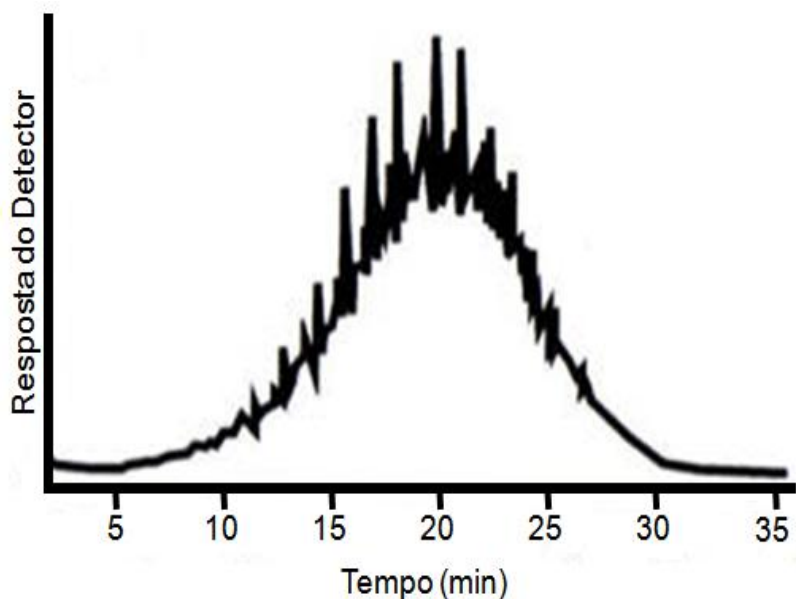


Figura 1: Cromatograma de um óleo básico mineral com alto IV. Adaptado da referência 10.

Os óleos básicos minerais são os mais empregados na formulação de óleos lubrificantes e podem ser divididos em três classes, conforme demonstrado na Tabela 2. Os óleos minerais parafínicos são constituídos, predominantemente, de alcanos. Já os óleos minerais naftênicos são constituídos, predominantemente, de compostos cíclicos não aromáticos (cicloalcanos) e os óleos minerais aromáticos são constituídos, predominantemente, de compostos aromáticos.¹

Tabela 2: Estrutura química predominante em cada classe dos óleos básicos minerais.¹⁰

Parafínicos	Naftênicos	Aromáticos

Adaptado da referência 10.

Os óleos básicos minerais aromáticos são inadequados para fins de lubrificação devido, principalmente, ao baixo índice de viscosidade (IV), baixa

resistência a oxidação e alta toxicidade.¹ Na Tabela 3 estão listadas as principais diferenças nas características dos óleos básicos minerais parafínicos e naftênicos. Vale à pena salientar que, por apresentar características distintas entre si, não é possível dizer que um óleo é melhor que o outro. A aplicação é o que definirá de qual óleo básico o óleo lubrificante será formulado. No entanto, no Brasil, a ANP não permite a formulação de óleo lubrificante automotivo com óleo básico naftênico, pois esse tende a formar borra no motor.

Tabela 3: Principais diferenças nas características dos óleos básicos minerais parafínicos e naftênicos.

Características	Parafínicos	Naftênicos
Ponto de Fluidez	Alto	Baixo
Índice de Viscosidade (IV)	Alto	Baixo
Resistência à oxidação	Grande	Pequena
Oleosidade	Pequena	Grande
Resíduo de carbono	Grande	Pequeno
Emulsibilidade	Pequena	Grande

Adaptada da referência 1.

Atualmente, o petróleo produzido no Brasil, de alta densidade, não é considerado o mais adequado para a produção de óleos básicos minerais pelas refinarias. Devido a esse motivo, o Brasil importa petróleo árabe leve para a produção desse óleo básico.^{1,11} Contudo, mesmo com a importação, a produção de óleos básicos minerais não tem sido capaz de abastecer por completo o mercado nacional, conforme mostrado na Tabela 4.

Tabela 4: Produção e importação de óleos básicos no Brasil.

Óleo Básico/ Ano	2008	2009	2010 (jan-jun)
Produção nacional (m ³)	730000	794000	395500
Importação (m ³)	430000	316000	275700

Adaptado da referência 12.

Além desse quadro, o óleo básico produzido no Brasil é de baixa qualidade para a produção de óleo lubrificante acabado de alto desempenho. Os óleos básicos são do grupo I, possuindo alto teor de enxofre, baixo teor de saturados e baixo índice de viscosidade, conforme apresentado na Tabela 1.

Para a obtenção do óleo básico parafínico, são necessárias as seguintes etapas:¹¹

(1) Destilação a vácuo: obtenção, por destilação, do óleo base do tipo parafínico neutro a partir do resíduo da etapa de destilação atmosférica do petróleo cru. Cada um dos diferentes óleos parafínicos do tipo neutro é caracterizado por uma faixa de viscosidade a 40 °C típica. Portanto, o óleo neutro spindle apresenta viscosidade a 40 °C de 8,3 a 10,9 mm^2/s , o neutro leve, de 27,0 a 31,0 mm^2/s , o neutro médio, de 50,3 a 61,9 mm^2/s e o neutro pesado, de 94,0 a 101,8 mm^2/s . Os resíduos dessa etapa passam para a próxima etapa.

(2) Desasfaltamento a propano: obtenção, por extração, do óleo base parafínico do tipo bright stock, cilindro leve e cilindro pesado. Nessa etapa, os óleos bases obtidos são caracterizados através da faixa de viscosidade a 100 °C típica. Logo, o óleo do tipo bright stock apresenta viscosidade a 100 °C de 28,5 a 32,7 mm^2/s , o cilindro leve, de 41,0 a 45,3 mm^2/s e o cilindro pesado, de 57,5 a 65,8 mm^2/s . O resíduo dessa etapa é o asfalto.

Os óleos básicos obtidos nessas etapas passam, visando a melhora de suas propriedades, pelos seguintes processos industriais:^{1,11}

(1) Desaromatização por furfural: esta etapa visa remover, por extração, os hidrocarbonetos aromáticos (principalmente os polinucleados), que contribuem para o abaixamento do índice de viscosidade do óleo básico.

(2) Desparafinação a metil-etil-cetona (MEC) e tolueno: visa remover os compostos parafínicos (principalmente as *n*-parafinas) que contribuem para o aumento do ponto de fluidez do corte.

(3) Hidrogenação: visa eliminar os compostos indesejáveis e a estabilizar os cortes obtidos através de reações químicas com o H₂, conforme demonstrado na Figura 2.

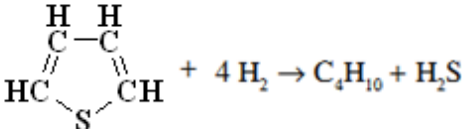
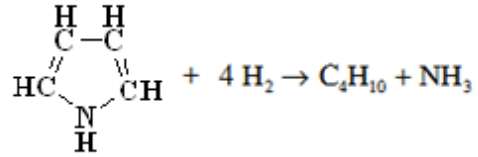
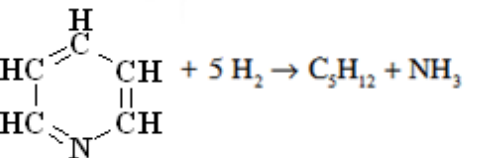
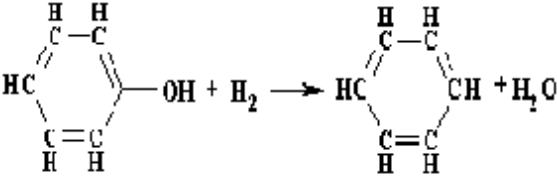
<p>Dessulfurização</p> <p>a) <i>Mercaptans</i>: $\text{RSH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{RH} + \text{H}_2\text{S}$</p> <p>b) <i>Sulfetos</i>: $\text{RSR} + 2 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{RH} + \text{H}_2\text{S}$</p> <p>c) <i>Dissulfetos</i>: $\text{RSSR} + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{RH} + 2 \text{H}_2\text{S}$</p> <p>d) <i>Compostos Cíclicos</i>:</p> 	<p>Denitrificação</p> <p>a) <i>Compostos Cíclicos</i>:</p>  <p>b) <i>Piridina e Derivados</i>:</p> 
<p>Desoxigenação</p> <p><i>Fenóis e derivados</i>:</p> 	<p>Desalogenação</p> <p><i>Cloretos</i>:</p> $\text{RCl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{RH} + \text{HCl}$

Figura 2: Principais reações de hidrogenação para eliminação dos compostos indesejáveis. Adaptado da referência 11.

Nas décadas de 50 e 60, os óleos lubrificantes automotivos eram compostos unicamente com óleos básicos minerais. A esses óleos eram adicionados aditivos para aprimorar sua eficiência, principalmente os aditivos de correção de viscosidade e de acidez.⁶

A partir das décadas de 70 e 80, observaram-se as vantagens da formulação de óleos lubrificantes automotivos com óleos básicos sintéticos, de estrutura química uniforme, em detrimento aos minerais, tais como: melhor rendimento e economia de combustível. Entretanto, o elevado custo de produção dos óleos básicos sintéticos tornava a aplicação inviável.⁶

Atualmente, com a elevação das exigências de desempenho do óleo lubrificante, critérios ambientais, segurança e saúde estão sendo levados em conta na formulação do óleo. Com isso, é cada vez maior o uso de óleos básicos sintéticos. Os principais óleos básicos sintéticos são as polialfaolefinas, os ésteres dibásicos e os alquilados aromáticos, exemplificados na Figura 3.

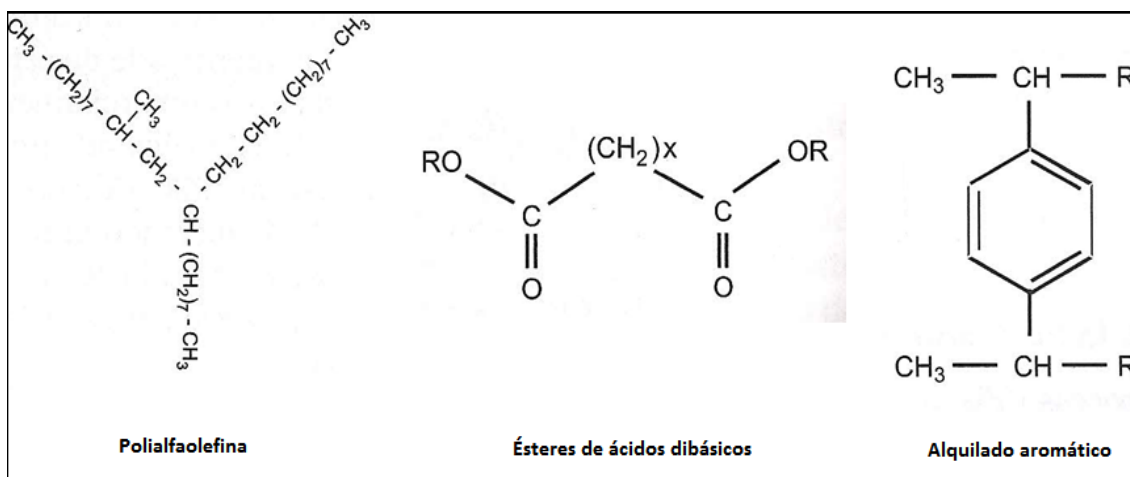


Figura 3: Estrutura química dos principais óleos básicos sintéticos. Adaptado da referência 1.

2.1.2 Aditivos

O óleo contendo somente bases minerais e/ou sintéticos, em geral, não satisfaz os requisitos de desempenho do óleo lubrificante automotivo. Dessa forma, é necessária a adição de outros componentes, classificados como aditivos, para atingir as propriedades desejadas. Os aditivos são definidos como compostos químicos que, quando adicionado ao óleo básico, tem como objetivo reforçar algumas de suas qualidades, lhe ceder novas ou eliminar

propriedades indesejadas à lubrificação dos motores.¹ Eles podem alterar propriedades físicas e químicas dos óleos básicos, tais como: índice de viscosidade, ponto de fluidez, estabilidade a oxidação, corrosão, etc.¹

Dentre os tipos mais utilizados na lubrificação, podem-se citar os melhoradores de índice de viscosidade, os abaixadores do ponto de fluidez, os antioxidantes, os antidesgastes, os dispersantes e os detergentes.^{1,8}

Como exemplos, podem-se citar o polimetacrilato de metila (aditivo melhorador do índice de viscosidade e abaixador do ponto de fluidez), o dialquil ditiofosfato de zinco (aditivo antidesgaste e antioxidante), o alquil sulfonato de cálcio ou magnésio (aditivo detergente) e a succinimida (aditivo dispersante).¹³

A Figura 4 apresenta a estrutura química de alguns aditivos.

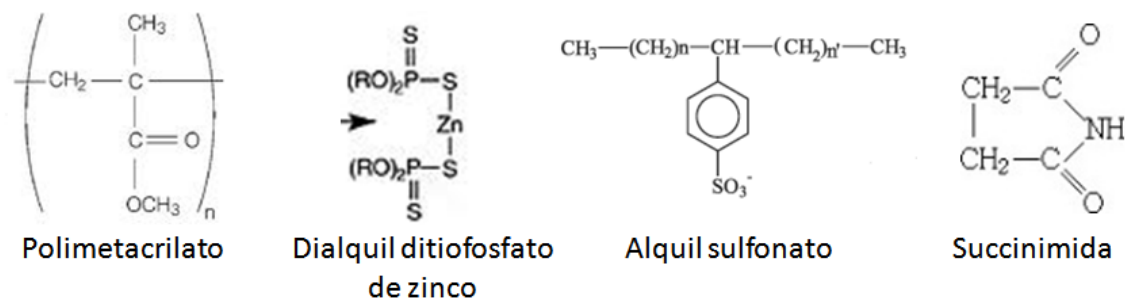


Figura 4: Representação da estrutura química de alguns aditivos. Adaptado das referências 1 e 6.

2.1.3 Principais classificações

Dentre os vários critérios que podem ser empregados para classificar os óleos lubrificantes automotivos, os mais utilizados são: a viscosidade, através da norma SAE J 300, criada pela Sociedade dos Engenheiros Automotivos (SAE, do inglês *Society of Automotive Engineers*)¹⁴ e o nível de desempenho API, criada pelo API.^{1,15}

Para entender melhor a classificação proposta pela SAE deve-se definir viscosidade. Viscosidade é uma propriedade fundamental para a lubrificação

através de um óleo lubrificante automotivo acabado. Compreende-se como a propriedade de um fluido resistir ao cisalhamento, ou, em outras palavras, a resistência de um fluido ao escoamento, a uma dada temperatura.¹

Pode-se melhor explicar a viscosidade usando-se um modelo de duas placas paralelas separadas por uma distância y , com o espaço entre as mesmas ocupado por um fluido, conforme a Figura 5.⁶ Aplicando-se uma força constante F à placa superior, a mesma adquirirá uma velocidade constante de deslocamento V . O fluido em contato com a placa superior aderirá à mesma e também adquirirá a mesma velocidade V , do mesmo modo que o fluido em contato com a placa inferior fixa terá velocidade igual a zero. Contudo, as camadas intermediárias do fluido irão mover-se com velocidade V_1, V_2, \dots, V_n , diretamente proporcionais a y_1, y_2, \dots, y_n . A diferença de velocidade entre duas camadas do fluido é chamada de taxa de cisalhamento S . Este gradiente de velocidade é proporcional à tensão de cisalhamento τ , sendo a constante de proporcionalidade chamada de viscosidade dinâmica η , cuja unidade no sistema internacional é Pa.s, conforme demonstrado no Esquema 1. Outra unidade comumente usada é o centipoise (cP).

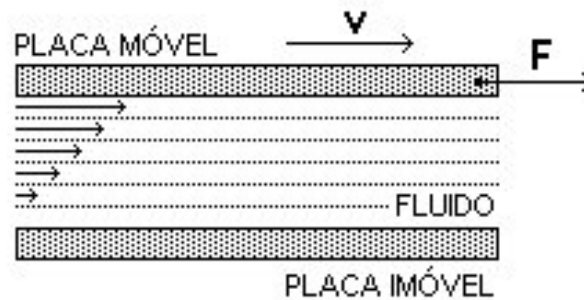


Figura 5: Modelo de camadas paralelas do fluido. Adaptado da referência 6.

$$\textit{Tensão de cisalhamento: } \tau = \left[\frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right] \text{ ou Pa}$$

$$\textit{Taxa de cisalhamento: } S = \frac{V_1 - V_2}{y_1 - y_2} = \frac{dV}{dy} = \left[\frac{\text{m}}{\text{s.m}} \right] \text{ ou } [\text{s}^{-1}]$$

Como, $\tau \sim S$; Logo, $\tau = \eta S$

$$\text{Viscosidade din\^amica: } \eta = \frac{\tau}{S} = \left[\frac{N}{m^2 s^{-1}} \right] \text{ ou [Pa. s]}$$

$$1 \text{ Pa. s} = 1000 \text{ cP}$$

Esquema 1: An\^alise dimensional da unidade de viscosidade din\^amica.⁶

A viscosidade din\^amica \^e determinada mais comumente atrav\^es de viscos\^metros rotativos do tipo Simulador de Partida a Frio (CCS, do ingl\^s *Cold Cranking Simulator*) onde \^e utilizado o torque de um eixo rotativo para medir a resist\^ncia do fluido ao escoamento. O m\^todo mede viscosidades entre 500 e 200000 cP a uma temperatura de opera\~ao entre 0 °C e -40 °C.¹

Entretanto, o mais importante tipo de viscosidade utilizado no controle de qualidade em \^leos lubrificantes \^e a viscosidade cinem\^tica.¹ A viscosidade cinem\^tica \^e definida pelo quociente da viscosidade din\^amica pela densidade do fluido, ambos \^a mesma temperatura. Tem como unidade no SI o m²/s, conforme an\^lise dimensional demonstrada no Esquema 2. Outra unidade comumente usada \^e o centistoke (cSt).

$$\text{Viscosidade cinem\^tica: } \nu = \frac{\eta}{d} = \left[\frac{\text{Pa.s}}{\text{Kg.m}^{-3}} \right] \text{ ou } \left[\frac{\text{N.s.m}^3}{\text{Kg.m}^2} \right] \text{ ou } \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right]$$

$$\left[\frac{\text{mm}^2}{\text{s}} \right] \text{ ou centistoke (cSt)}$$

Esquema 2: An\^alise dimensional da unidade de viscosidade cinem\^tica.⁶

A determina\~ao da viscosidade cinem\^tica em laborat\^rios de controle de qualidade em \^leos lubrificantes automotivos consiste na medi\~ao do tempo em que um volume fixo de \^leo leva para escoar, por gravidade, atrav\^s de um tubo capilar de vidro calibrado a uma temperatura controlada, demonstrado na Figura 6. A viscosidade cinem\^tica do \^leo \^e determinada pelo produto do tempo de escoamento medido pela constante do capilar do viscos\^metro. Atrav\^s da viscosidade cinem\^tica obt\^m-se outro importante par\^metro de qualidade denominado \^ndice de viscosidade (IV). O IV consiste em medir a

variação da viscosidade cinemática do óleo com a temperatura. Quanto maior o IV, menor será a variação de viscosidade com a variação de temperatura.

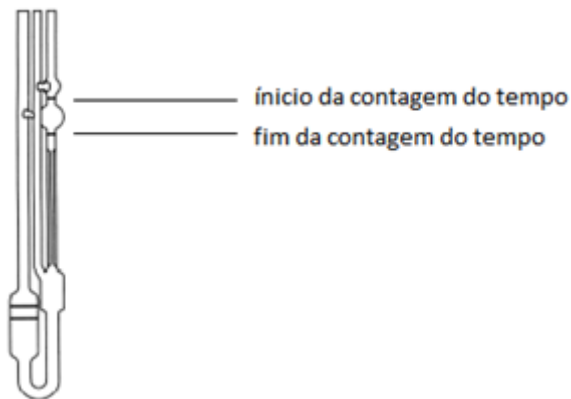


Figura 6: Tubo capilar para a determinação da viscosidade cinemática. Adaptado da referência 1.

Portanto, na classificação pela SAE J 300, a viscosidade do óleo lubrificante é determinada por dois métodos diferentes. Quanto mais elevado for o número da classificação, mais viscoso será o óleo lubrificante. Os óleos podem ser agrupados conforme a Tabela 5.

Tabela 5: Classificação de óleos lubrificantes automotivos pela norma SAE J 300.

Grau de Viscosidade SAE [a]	Viscosidade Máxima a Baixas Temperaturas (cP) [b]	Viscosidade a 100 °C (cSt) [c]
0W	6200 até -35 °C	3,8
5W	6600 até -30 °C	3,8
10W	7000 até -25 °C	4,1
15W	7000 até -20 °C	5,6
20W	9500 até -15 °C	5,6
25W	13000 até -10 °C	9,3
20	-	5,6 a < 9,3
30	-	9,3 a < 12,5
40	-	12,5 a < 16,3
50	-	16,3 a < 21,9
60	-	21,9 a < 26,1

[a] Adaptada da referência 14; [b] Viscosidade aparente utilizando o simulador de partida a frio (CCS); [c] Viscosidade cinemática utilizando viscosímetro capilar.

Já para a classificação por nível de desempenho API, testa-se o óleo quanto à capacidade de fazer o motor economizar combustível, à resistência da subida de temperatura em serviço, aos níveis de desgaste, corrosão e formação de borra no motor e à duração do intervalo entre as mudanças de óleo recomendada pelos fabricantes. Os níveis de desempenho são expressos com as siglas API S(...) para motores ciclo Otto (gasolina), mostrados na Tabela 6, ou API C(...) para motores ciclo diesel, mostrados na Tabela 7.^{15,16} Conforme pode notar, as categorias variam de acordo com a complexidade do serviço do motor de API SA a SM para motores ciclo Otto e de API CA a CI-4 para motores ciclo diesel. No Brasil, atualmente, a ANP não permite mais o registro de óleos lubrificantes automotivos com nível de desempenho igual ou inferior a API SE e API CE.^{1,17}

Tabela 6: Sistema de classificação API para óleos lubrificantes automotivos motores a gasolina.

CATEGORIA	SERVIÇO (Postos, oficinas, etc.)	DESCRIÇÃO DO ÓLEO
SA	Mineral Puro	Serviço leve, no qual não se requer óleo lubrificante aditivado. (classificação obsoleta)
SB	Óleo Inibido	Serviço leve, somente necessário óleo com inibidor de oxidação e antidesgaste. (classificação obsoleta)
SC	Veículos 1964-1967	Proteção contra depósito a altas e baixas temperaturas, desgaste, corrosão e ferrugem. (classificação obsoleta)
SD	Veículos 1968-1971	Proteção melhorada em relação aos óleos SC. (classificação obsoleta)
SE	Veículos 1972-1979	Maior proteção em relação à categoria anterior.
SF	Veículos 1980-1988	Melhoria na aditivação antidesgaste e antioxidante.
SG	Veículos 1989 - 1993	Proporciona um maior controle nos depósitos do motor, inibição da oxidação do óleo e antidesgaste.
SH	Veículos 1994 e 1995	Maior proteção em relação ao SG em desgaste, verniz, borra e oxidação.
SJ	Veículos 1996-2001	Maior estabilidade térmica em relação ao SH.
SL	Veículos 2001-2004	Maior proteção para o motor contra a formação de depósitos em alta temperatura e menor consumo de óleo em relação à Categoria API SJ.
SM	Veículos 2004 em diante	Maior resistência à oxidação, maior proteção a formação de depósitos, melhor desempenho a baixa temperatura ao longo da vida do óleo.

Adaptado da referência 16.

Tabela 7: Sistema de classificação API para óleos lubrificantes automotivos motores ciclo Otto.

CATEGORIA	COMERCIAL (Frotas, Empreiteiras, etc.)	DESCRIÇÃO DO ÓLEO
CA	Serviço Leve	Motores diesel em serviços leves ou moderados, usando combustível com baixo teor de enxofre, modelos 1954. (classificação obsoleta)
CB	Serviço Moderado	Idem acima, porém com motor diesel usando combustível com elevado teor de enxofre 1 %m/m. (classificação obsoleta)
CC	Diesel moderado e gasolina	Motores diesel em serviço moderado e severo com aspiração natural, já oferecendo moderada proteção contra desgaste, ferrugem e corrosão.
CD	Serviço Pesado	Serviços pesados, forte proteção contra depósitos e altas/baixas temperaturas, desgaste, ferrugem e corrosão.
CD-II	Motores Diesel 2 Tempos, Serviço Pesado	Atende aos requisitos de desempenho CD, sendo recomendado para motores diesel 2 tempos, visando controle de depósitos e desgaste.
CE	Lubrificação Típica para Motores Diesel Turbinados	Serviços pesados de motores diesel turbinados ou superalimentados, fabricados a partir de 1983 e operando em condições de baixa/alta velocidade ou carga.
CF	Serviço Pesado Combustível com Elevado Teor de Enxofre	Serviços pesados, forte proteção contra depósitos, desgaste e corrosão. Recomendado para motores que operem com óleo diesel com elevado teor de enxofre maior que 0,5 %m/m. Empregado onde há recomendação de óleos API CD, motores com pré-câmara de combustão.
CF-2	Motores Diesel 2 tempos	Atende às solicitações de serviço de motor diesel 2 tempos no tocante à proteção contra desgaste e depósito no cilindro e anéis. Esta categoria não necessariamente atende aos níveis API CF e CF-4. Empregado no qual há recomendação de óleos API CD-II
CF-4	Motores Diesel Serviço Severo	Supera nível API CE em controle de depósitos e consumo de óleo.
CG-4	Motores Diesel Serviço Severo	Designada para atender aos limites de emissões estabelecidos nos EUA para vigorarem a partir de 1995. Recomendada para motores 4 tempos que operem com óleo diesel em teores de enxofre menores que 0,05 %m/m a 0,5 % m/m.
CH-4	Motores Diesel Serviço Severo	Designada para uso nos motores de alta rotação 4 tempos para atender aos limites de emissões estabelecidos nos EUA para 1998. Formulada para garantir a durabilidade dos motores em aplicações adversas, reduzir o desgaste, possuir estabilidade à alta temperatura, dispersar a fuligem e proteger as partes não ferrosas.
CI-4	Motores Diesel Serviço Severo	Designada para uso nos motores de alta rotação 4 tempos para atender os limites de emissões estabelecidos nos EUA para 2002. Formulada para garantir a durabilidade dos motores que utilizam a recirculação dos gases de escape (EGR). Proporcionam proteção anticorrosiva e ao desgaste relacionado com a contaminação por fuligem, depósito no pistão, à oxidação por espessamento do óleo. Pode ser usada em substituição às categorias anteriores.

Adaptado da referência 16.

2.1.4 O Controle de Qualidade nos Óleos Lubrificantes

Os principais ensaios de caracterização para monitoramento da qualidade de óleos lubrificantes automotivos são a viscosidade dinâmica pelo CCS, a viscosidade cinemática, o índice de viscosidade (IV), a determinação de alguns elementos (Ca, Mg, P e Zn), o índice de acidez total (IAT), o índice de basicidade total (IBT) e a análise qualitativa pela espectroscopia no infravermelho médio.¹⁶ Além desses, podem ser realizados os ensaios de ponto de fulgor, ponto de fluidez, teor de água por Karl Fischer e resíduo de carbono.¹ Esses ensaios, bem como a análise qualitativa pela espectroscopia no infravermelho, irão ser melhor descritos nas seções 3 e 2.2, respectivamente.

2.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

2.2.1 Princípios Gerais

A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo um dos seus principais objetivos determinar as posições relativas dos níveis energéticos de átomos ou moléculas a partir de transições (diferença de energia entre os níveis) observadas através de um espectro.¹⁸ No caso de moléculas, as transições envolvendo os níveis energéticos eletrônicos serão observadas na região espectral do ultravioleta ou visível, as transições envolvendo os níveis energéticos vibracionais serão observadas na região espectral do infravermelho e as transições envolvendo os níveis energéticos rotacionais serão observadas na região espectral do micro-ondas (ou, em casos particulares, também na região do infravermelho distante). Cada uma dessas transições exige um espectrômetro de tecnologia diferente com elementos dispersivos e detectores apropriados.¹⁸ Essa revisão se restringirá ao estudo a um tipo de transição vibracional que ocorre na região espectral do

infravermelho, também conhecido como espectroscopia vibracional no infravermelho.

A espectroscopia vibracional no infravermelho teve origem em 1800, quando a radiação infravermelha foi descoberta por Herschel. Porém, a técnica só foi desenvolvida por volta de 1900, quando Coblentz obteve espectros de absorção no infravermelho de vários compostos orgânicos tanto no estado sólido, como no líquido e no gasoso.¹⁸

A radiação infravermelha corresponde a porção do espectro eletromagnético compreendida entre a região do visível e do microondas. Esta região possui comprimentos de onda mais longos que o vermelho, variando entre 0,78 a 1000 μm , o que corresponde a um intervalo de número de onda entre 12800 a 10 cm^{-1} .¹⁹ Para efeitos de instrumentação e de aplicação, essa região foi dividida nas regiões do infravermelho próximo (NIR, do inglês, *Near Infrared Region*), infravermelho médio (MIR, do inglês, *Medium Infrared Region*) e infravermelho distante (FIR, do inglês, *Far Infrared Region*).^{19,20} Essas regiões, bem como seus intervalos de comprimento de onda, número de onda e frequências característicos podem ser observados na Tabela 8.

Tabela 8: Regiões Espectrais do Infravermelho.

Região	Intervalo de Comprimento de Onda (μm)	Intervalo de N ^o de Onda (cm^{-1})	Intervalo de Frequência (Hz)
NIR	0,78 a 2,5	12800 a 4000	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$
MIR	2,5 a 50	4000 a 200	$1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}$
FIR	50 a 1000	200 a 10	$6,0 \times 10^{12}$ a $3,0 \times 10^{11}$

[a] Adaptado da Referência 20.

A condição para que ocorra absorção da radiação infravermelha pela molécula é que haja uma variação do momento de dipolo elétrico como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional (o momento de dipolo é determinado pela magnitude da diferença de carga e distância entre dois centros de carga), pois só assim o campo elétrico alternante da radiação incidente interagirá com a molécula, dando origem aos espectros.¹⁸ Assim, a energia absorvida pela molécula através da incidência de radiação

infravermelha é convertida em energia vibracional (uma vez que esse tipo de radiação não tem energia suficiente para causar transições eletrônicas) resultando nas vibrações moleculares. O processo é quantizado, contudo o espectro vibracional não aparece como uma série de linhas e sim de bandas, porque cada mudança de nível de energia vibracional corresponde a uma série de mudanças de níveis de energia rotacional.¹⁹

As vibrações moleculares podem ser classificadas em deformação axial (ou estiramento) e deformação angular. O estiramento consiste na variação contínua da distância interatômica ao longo do eixo de ligação entre dois átomos e podem ser do tipo simétrico ou assimétrico. Já a deformação angular consiste na variação contínua do ângulo entre duas ligações. Podem ser de 4 tipos: simétrico e no plano (conhecido por *scissoring* ou tesoura); simétrico e fora do plano (*wagging* ou sacudida); assimétrico e no plano (*rocking* ou balanço) e assimétrico e fora do plano (*twisting* ou torção).^{19,20} Todos os movimentos são mostrados na Figura 7.

Em uma molécula, pode-se prever o número de vibrações, a descrição e a atividade dos modos vibracionais a partir da simetria da molécula e da aplicação da teoria de grupo. No caso de moléculas diatômicas simples, é possível calcular inclusive as frequências vibracionais da mesma, considerando a molécula como um sistema massa-mola e utilizando o modelo clássico do oscilador harmônico.¹⁸ Considerando um sistema constituído por duas massas pontuais m_1 e m_2 , representando os núcleos atômicos, ligados por uma mola de constante de força k , a frequência de vibração (ν) pode ser expressa conforme a equação 1.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{Equação 1}$$

onde μ é a massa reduzida que pode ser definida conforme a equação 2.

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{Equação 2}$$

onde m_1 e m_2 são as massas dos átomos em questão.¹⁸

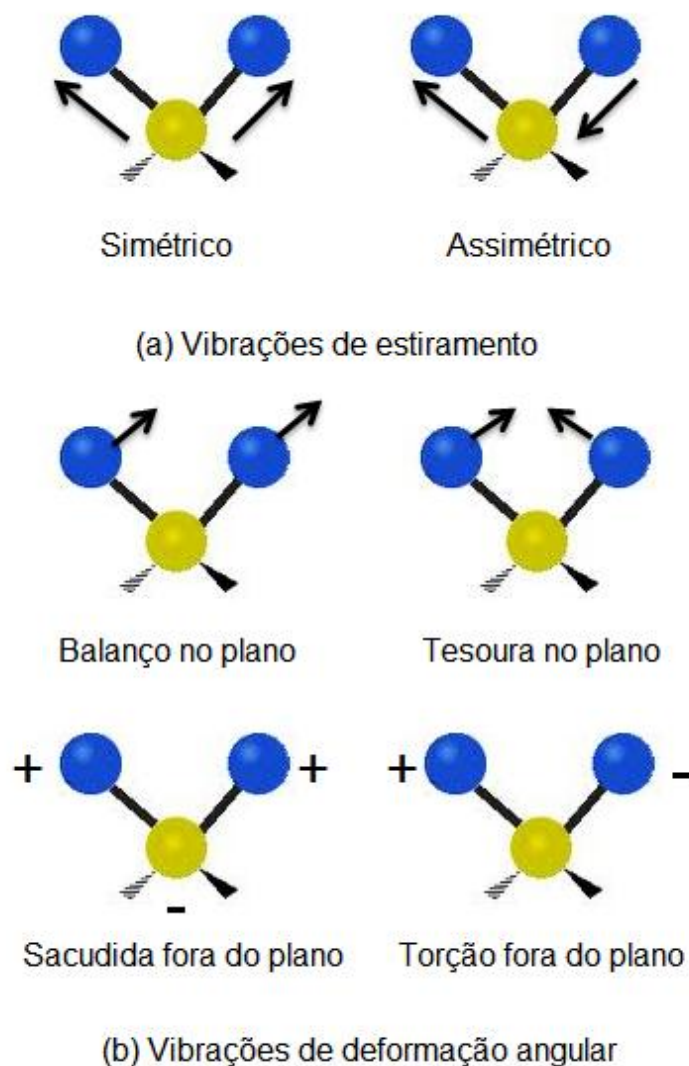


Figura 7: Tipo de vibrações moleculares no infravermelho. O sinal positivo indica movimento na direção do leitor e o sinal negativo indica sentido contrário. Adaptado da referência 20.

Porém, o modelo clássico do oscilador harmônico não é suficiente para descrever todas as propriedades físicas das partículas de dimensões atômicas. Para obter a expressão de energia potencial para cada número quântico vibracional, é necessário utilizar o modelo quântico do oscilador harmônico.¹⁸ Assim, a solução encontrada para energia potencial (E) é definida conforme a equação 3.

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad \text{Equação 3}$$

onde h é a constante de Plank e ν é o número quântico vibracional (que pode assumir apenas valores positivos e inteiros incluindo o zero). Assim, diferentemente do modelo clássico onde se obtêm qualquer valor para energia potencial, no modelo quântico obtêm-se apenas determinadas energias discretas.¹⁹

Conforme já mencionado, para que um sistema absorva (ou emita) radiação infravermelha durante seu movimento de vibração (e/ ou rotação) é necessário a variação periódica de seu momento de dipolo elétrico, sendo a frequência absorvida (ou emitida) idêntica à da oscilação do dipolo. Assim, se o momento de dipolo μ ou uma das suas três componentes (μ_x , μ_y ou μ_z) oscilar com a mesma frequência de uma radiação incidente, a molécula absorverá esta radiação. Como moléculas diatômicas homonucleares não apresentam momento de dipolo, estas não absorvem na região do infravermelho.¹⁸

O momento de dipolo é determinado pela configuração nuclear, podendo ser variado pela vibração da molécula. No caso de moléculas diatômicas, a única coordenada normal do sistema coincide com a coordenada interna da ligação, q .¹⁸ Assim, o momento de dipolo pode ser expandido em uma série de Taylor da coordenada q , para cada uma das suas componentes (μ_x , μ_y e μ_z) ou em forma condensada, conforme a equação 4.

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dq}\right)_0 q + \dots \quad \text{Equação 4}$$

onde μ_0 é o vetor do momento de dipolo permanente e a derivada é considerada na posição de equilíbrio.¹⁸ Portanto, para que haja absorção no infravermelho, é necessário que $\left(\frac{d\mu}{dq}\right)_0 \neq 0$ pelo menos para um dos componentes μ_x , μ_y ou μ_z .

Pela mecânica quântica, a transição entre dois estados descritos pelas funções de onda Ψ_m e Ψ_n tem o momento de transição de dipolo descrito conforme a equação 5.

$$\mu_{mn} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_m \mu \Psi_n d\tau \quad \text{Equação 5}$$

O momento de transição de dipolo também pode ser descrito pelas componentes $(\mu_x)_{mn}$, $(\mu_y)_{mn}$ e $(\mu_z)_{mn}$ conforme as equações 6, 7 e 8.

$$(\mu_x)_{mn} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_m \mu_x \Psi_n d\tau \quad \text{Equação 6}$$

$$(\mu_y)_{mn} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_m \mu_y \Psi_n d\tau \quad \text{Equação 7}$$

$$(\mu_z)_{mn} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_m \mu_z \Psi_n d\tau \quad \text{Equação 8}$$

Para a transição ser permitida, é necessário que pelo menos uma das integrais acima seja diferente de zero.

Substituindo na expressão do momento de transição (equação 5) o momento de dipolo em série de Taylor (equação 4) tem-se a seguinte expressão:

$$\mu_{mn} = \mu_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_m \Psi_n d\tau + \left(\frac{d\mu}{dq}\right)_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_m q \Psi_n d\tau \quad \text{Equação 9}$$

A primeira integral do segundo membro é igual a zero, devido à ortogonalidade das funções de onda (exceto quando $m=n$, porém, nesse caso não ocorrerá transição e μ_{mn} será o valor do dipolo permanente e não mais do momento de transição). Para o segundo termo ser diferente de zero, e, portanto a transição ser permitida, é necessário as seguintes condições sejam satisfeitas:

1) Conforme já mencionado, $\left(\frac{d\mu}{dq}\right)_0 \neq 0$, ou seja, haja variação do momento de dipolo com a pequena variação na posição de equilíbrio;

2) $\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_m q \Psi_n d\tau \neq 0$. Para isso, o produto $\Psi_m q \Psi_n$ deve ser uma função par. Como q é uma função ímpar, implica que o produto $\Psi_m \Psi_n$ seja uma função ímpar, ou seja, as duas funções devem ter paridades diferentes. Portanto, a regra de seleção para o oscilador harmônico é $\Delta v = \pm 1$, onde o sinal “+” corresponde a absorção e o sinal “-” a emissão.¹⁸

Como consequência da primeira condição, como já mencionado, uma molécula diatômica homonuclear não apresenta espectro vibracional no

infravermelho, pois seu momento de dipolo continua sendo nulo durante a vibração.¹⁸

Porém, na prática, nem sempre o número de modos normais de vibração irá corresponder ao número de bandas observadas no espectro. Isso ocorre porque existem vibrações de mesma energia (vibrações degeneradas), que apresentam a mesma frequência e, conseqüentemente, a mesma posição no espectro.¹⁸ Além das frequências associadas com as vibrações normais, frequências adicionais podem aparecer no espectro. Isso se deve aos seguintes fatores:

1) Sobretons: Bandas com valores de frequência que irão corresponder a múltiplos inteiros daqueles das vibrações normais. Se v é o valor de frequência de um dado modo normal de vibração, os sobretons irão aparecer com valores aproximados de $2v$, $3v$, etc.

2) Bandas de Combinação: são combinações lineares das frequências normais ou múltiplos inteiros destas. Nesse caso, se v_a e v_b são valores de frequência de modos normais de vibração, as bandas de combinação podem aparecer com valores $(v_a + v_b)$, $(v_a - v_b)$, $(v_a + 2v_b)$, etc.

Esses fenômenos são muito comuns na região NIR, onde os sinais que aparecem no espectro são basicamente de harmônicos (sobretons) e bandas de combinação de estiramentos e deformações angulares das vibrações fundamentais da região MIR. As transições envolvendo bandas harmônicas são proibidas, porém são observadas no espectro devido à anarmocidade dos osciladores reais. As bandas proibidas apresentam intensidade de 10 a 1000 vezes mais fraca do que a intensidade das bandas permitidas.²¹

Pode-se dizer que o espectro infravermelho de um composto químico é uma de suas propriedades físico-químicas mais características, e, devido a isso, a espectroscopia na região do infravermelho tem uma grande aplicação na identificação de compostos.¹⁹ Uma outra aplicação do infravermelho, porém bem menos usada, é a análise quantitativa de misturas de compostos. Isso porque a intensidade de uma banda de absorção é proporcional a concentração do componente que causou esta banda. Construindo-se uma curva de calibração a partir de padrões com concentrações conhecidas do

composto em questão, é possível determinar a quantidade do composto presente em uma amostra.¹⁹

Contudo, quanto maior a complexidade da amostra, isto é, quanto maior o número de interferentes presentes, mais difícil será a construção de uma calibração univariada confiável. Por isso, muitas vezes é necessário o uso de da calibração multivariada, através de cálculos estatísticos mais rebuscados, utilizando vários comprimentos de onda para a determinação de uma propriedade ou várias simultaneamente.²²

2.2.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT- IR)

Até a década de 50, os equipamentos para a espectroscopia de absorção no infravermelho eram do tipo dispersivo, ou seja, os espectros eram obtidos com auxílio de um feixe de infravermelho que passavam através da amostra e a radiação era transmitida por dispersão em uma rede de difração.²³

Porém, a partir da década de 60, a maior parte destes instrumentos foram substituídos por espectrômetros com transformada de Fourier. Esse tipo de equipamento utiliza um interferômetro ao invés de redes de difração. Sua popularização foi devida ao surgimento de microcomputadores, com seu interfaceamento e para a utilização da transformada de Fourier para o tratamento dos dados. Esse tipo de instrumento apresenta as seguintes vantagens em relação ao instrumento do tipo dispersivo:

- 1) Melhor resolução e reprodutibilidade do comprimento de onda;
- 2) Melhor eficiência no transporte da radiação até o detector, pois o instrumento não utiliza fendas para atenuar a radiação e possui poucos elementos ópticos. Por isso, a potência da radiação que irá incidir no detector é muito maior do que aquela observada nos instrumentos do tipo dispersivo. Por esse motivo, melhores relações sinal/ruído são observadas.

3) Medição simultânea de todos os elementos (frequências), pois todas atingem o detector simultaneamente. Isso possibilita a aquisição de dados para um espectro inteiro possa ser realizada em um segundo ou menos. Devido a essa característica, o tempo gasto na aquisição de espectros diminui significativamente (quando comparado com o tempo de aquisição de espectros em um instrumento do tipo dispersivo).¹⁹

Portanto, os espectros adquiridos através de um instrumento do tipo transformada de Fourier são obtidos em um menor tempo, apresentam uma melhor resolução e uma melhor relação sinal/ruído. Esses equipamentos são baseados no interferômetro de Michelson, cujo princípio é mostrado na Figura 8.

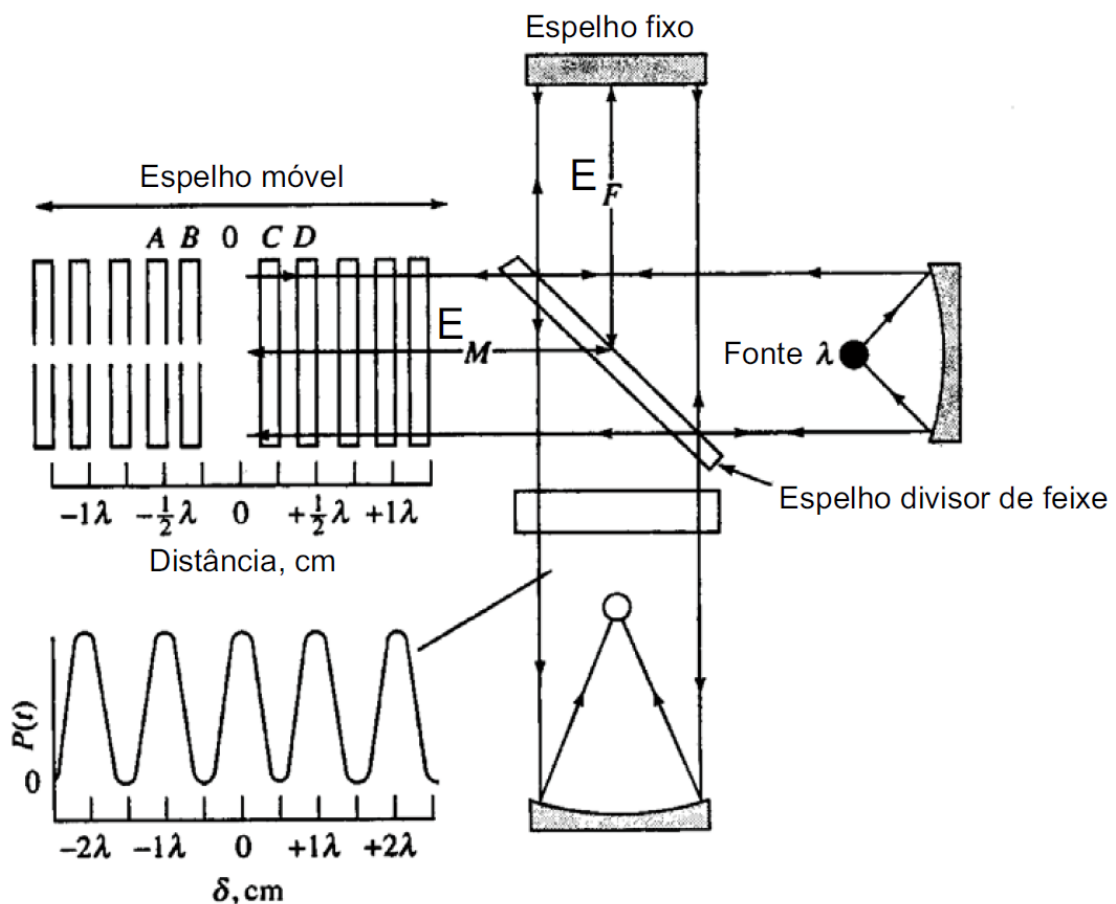


Figura 8: Interferômetro de Michelson iluminado por uma fonte de radiação monocromática e interferograma. Adaptado da referência 19.

Por esse sistema, o feixe proveniente de uma fonte é separado em um espelho divisor de feixe, onde uma parte irá para um espelho fixo (E_F) e a outra

para um espelho móvel (E_M). Após reflexão pelos espelhos, os dois feixes se combinam novamente no divisor de feixe. Haverá uma variação da potência do feixe que chegará ao detector devido ao movimento horizontal que o espelho móvel realiza. Porém, essas variações podem ser previstas através do conhecimento da posição do espelho móvel. Quando, por exemplo, o espelho móvel está na posição 0 (posição que possui a distância do divisor de feixe igual a distância que o espelho fixo tem em relação ao divisor de feixe) as frequências dos dois feixes que são recombinados estarão em fase, e a potência que chegará ao detector, portanto, será máxima. Já nas demais posições ocorrerão interferências destrutivas e construtivas de maior ou menor intensidade. A diferença no caminho percorrido pelos dois feixes $2(E_m - E_f)$ é denominado de retardamento (ϕ) e o gráfico da potência registrada no detector em função do retardamento (ϕ) é denominado interferograma. O mesmo apresentará um comportamento cossenoidal, como podemos verificar na parte esquerda da Figura 8. A partir do interferograma e da operação matemática realizada na Transformada de Fourier originam-se os espectros de absorção.¹⁹

Como já mencionado, a maioria dos equipamentos utilizados atualmente, principalmente nas regiões MIR e FIR, fazem uso do princípio interferométrico. Contudo, principalmente na região NIR, ainda há uso de equipamentos do tipo dispersivo, por ser uma região onde os sinais observados são, em sua maioria, de bandas relativamente largas, em que uma grande resolução não é, na maioria das vezes, requerida, uma vez que a maioria das aplicações é quantitativa.¹⁹

Finalmente, devemos destacar que os espectros gerados pela espectroscopia no infravermelho podem ser obtidos de três modos: transmissão/absorção, reflexão e emissão.¹⁹ No modo transmissão/absorção, a radiação irá atravessar a amostra, sendo que uma parte será absorvida e outra será transmitida. No modo reflexão, a radiação incidente penetra na superfície da amostra, interagindo com a matriz e retornando à superfície da mesma após absorção parcial de radiação. Já o modo emissão, de uso mais raro, consiste no aquecimento da amostra até que as moléculas que a constituem possam emitir comprimentos de onda característicos. Para fins dessa dissertação, será utilizado o modo reflexão, através da técnica de Reflexão Total Atenuada (ATR,

do inglês, *Attenuated Total Reflectance*) na região MIR. A seguir, segue uma descrição mais detalhada da técnica ATR.

2.2.3 Reflexão Total Atenuada (ATR)

O modo de reflexão é um dos modos mais utilizados em medidas quantitativas no infravermelho, especialmente em aplicações com amostras sólidas. Os espectros obtidos por reflexão, apesar de não idênticos aos espectros obtidos no modo transmissão/absorção corresponde, são semelhantes na aparência e carregam a mesma informação, podendo ser utilizados tanto para análise qualitativa como quantitativa. Em geral, as mesmas bandas são observadas, porém suas intensidades relativas diferem.¹⁹ Uma das técnicas que utilizam esse modo é a Reflexão Total Atenuada (ATR, do inglês, *Attenuated Total Reflectance*).²³

Essa técnica foi desenvolvida simultânea e independentemente por N.J. Harrick e Jacques Fahrenfort. A amostra é colocada em contato com um elemento de reflexão (geralmente, esses elementos de reflexão são cristais feitos de materiais que têm baixa solubilidade em água e alto índice de refração) e quando o feixe passa pelo cristal e encontra a amostra ocorre a reflexão e o feixe refletido é direcionado para um detector conveniente, conforme mostrado na Figura 9.²³

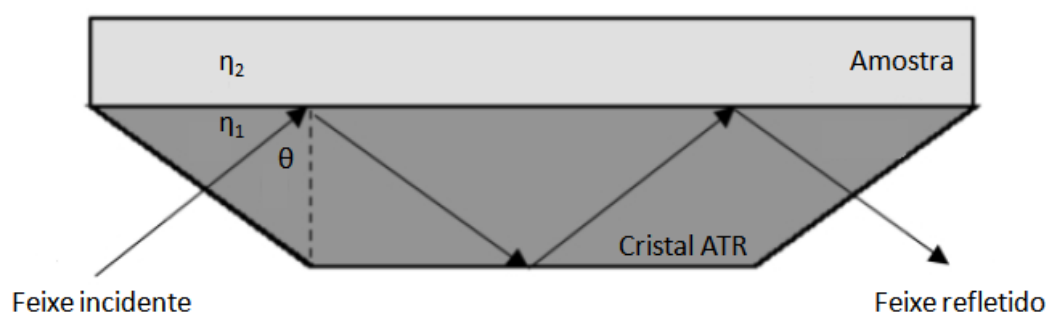


Figura 9: Representação esquemática da reflexão da radiação na técnica ATR após interagir com a amostra. η_1 é o índice de refração do cristal ATR, η_2 é o índice de refração da amostra e θ é o ângulo de incidência do feixe. Adaptado da referência 23.

A fração do feixe da radiação incidente que é refletida aumenta conforme o ângulo de incidência (θ), e quando excede um determinado ângulo, que denominamos de crítico (θ_c), a reflexão é completa.²³ O ângulo crítico depende do índice de refração do cristal ATR (η_1) e do índice de refração da amostra (η_2), e é determinado conforme a equação 10.

$$\theta_c = \text{sen}^{-1} \frac{\eta_2}{\eta_1} \quad \text{Equação 10}$$

No ponto de reflexão, o feixe, também chamado de onda evanescente, atua como se penetrasse uma pequena distância dentro da amostra.²³ A profundidade de penetração (d_p) pode ser calculada conforme a equação 11.

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi\eta_1 \sqrt{\text{sen}^2\theta - \left(\frac{\eta_2}{\eta_1}\right)^2}} \quad \text{Equação 11}$$

Quando a amostra interage com a radiação evanescente, a onda propagada se torna atenuada.²³ A reflexão da onda atenuada (R) pode ser calculada conforme a equação 12.

$$R = 1 - \alpha d_e \quad \text{Equação 12}$$

onde d_e é a densidade da camada e α é o coeficiente de absorção (ou absorvidade) da camada. E para múltiplas reflexões (N), a reflexão total atenuada (R^N) pode ser expressa conforme a equação 13.²³

$$R^N = 1 - (\alpha d_e)^N \quad \text{Equação 13}$$

Geralmente, o uso da técnica ATR está relacionado com a obtenção de espectros de amostras de difícil manuseio ou com alta absorção, como é o caso da gasolina e de soluções aquosas. No entanto, seu uso vem se disseminando, pois os espectros gerados através dessa técnica são obtidos rapidamente e, geralmente, não requerem nenhum tipo de preparação de amostra. Essa técnica proporciona, ainda, uma interferência menos intensa do solvente no espectro de infravermelho, permitindo sua fácil subtração do espectro da amostra.^{19,21}

Os cristais ATR mais utilizados são o seleneto de zinco (ZnSe), o germânio (Ge), o iodeto de tálio (TlI) e o diamante.²¹

2.2.4 Aplicações da Espectroscopia no Infravermelho em Óleos Lubrificantes

As medidas realizadas na região do infravermelho possibilitam o estudo de amostras que se encontram na fase sólida, líquida ou gasosa. Quando aplicado em óleos lubrificantes, tem como objetivo identificar qualitativamente a composição do mesmo, detectando se a amostra foi formulada/adulterada com óleo vegetal, óleo básico naftênico e/ou extrato aromático.¹⁶ Também é possível a identificação qualitativa de alguns tipos de aditivos pelo espectro FT-IR. A Figura 10 nos mostra um espectro no infravermelho típico de óleo lubrificante automotivo. As bandas observadas em 1732 cm^{-1} , 1169 cm^{-1} , 1154 cm^{-1} e 1270 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento do polimetacrilato (componente químico típico dos aditivos de abaixamento do ponto de fluidez e de modificadores de viscosidade).¹³ A Figura 10 também apresenta as bandas do alquil ditiofosfato de zinco (aditivos do tipo antidesgaste e antioxidante), do sulfonato de cálcio ou magnésio (aditivo do tipo detergente), da succinimida (aditivo do tipo dispersante) e dos hidrocarbonetos (óleos básicos).

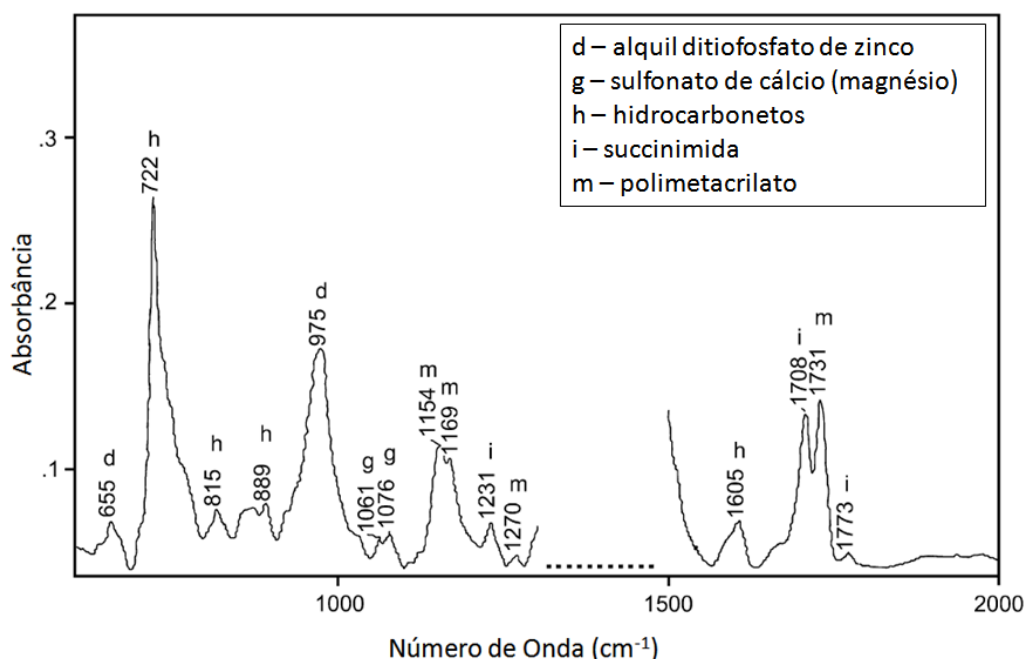


Figura 10: Espectro no infravermelho médio típico de um óleo lubrificante automotivo. Adaptado da referência 13.

Porém, atualmente, o FT-IR é também considerado uma ferramenta promissora na análise de quantificação de parâmetros de qualidade dos derivados de petróleo. Conforme será descrito posteriormente, os métodos padrão empregados para a determinação desses parâmetros envolvem procedimentos que requerem um maior preparo de amostras, utilização de grande quantidade de insumos e um longo tempo de execução. O FT-IR, além de ser um método rápido, é econômico, não destrutivo e requer pouco ou nenhum preparo da amostra.^{2,19}

A seguir são apresentados alguns trabalhos que ilustram a utilização do FT-IR no controle de qualidade dos óleos lubrificantes automotivos.

Como exemplo de aplicações voltadas para o controle de qualidade dos óleos lubrificantes, na literatura é possível encontrar alguns trabalhos envolvendo a determinação de parâmetros de qualidade e a análise de óleos lubrificantes por FT-IR. Van de Voort *et.al.*²⁴ propuseram a determinação automática do teor de ácido (AC) por FT-IR como alternativa ao IAT através da reação e extração dos ácidos presentes nos óleos lubrificantes com a base carbodiimida de sódio em meio etanólico e comparou os resultados obtidos pelo método proposto com os obtidos pelo método padrão de IAT descrito na norma da Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM, do inglês *American Society for Testing and Materials*). Em outro trabalho, Van de Voort *et.al.*²⁵ propuseram um método para determinação do IAT e do IBT por FT-IR através da reação estequiométrica entre o óleo lubrificante e a ftalimida de potássio para o IAT e do óleo e o ácido trifluoroacético para o IBT. Os mesmos autores também propuseram método alternativo para outros parâmetros de qualidade, como a determinação do teor de água por Karl Fischer²⁶ através da extração da água contida no óleo lubrificante com acetonitrila seca, sempre comparando os resultados obtidos pela metodologia proposta com os obtidos pelos métodos padrão normatizados.

2.3 QUIMIOMETRIA

A quimiometria pode ser considerada a área da química em que se busca a resolução de problemas de origem química através de métodos matemáticos, estatísticos e lógicos. São utilizados métodos para projetar, selecionar e aperfeiçoar os procedimentos de medidas e experimentos de modo a se obter a máxima informação sobre o sistema em estudo.²⁷

O desenvolvimento da quimiometria foi devido principalmente à evolução das técnicas instrumentais, tais como a espectroscopia no infravermelho, a espectroscopia no visível/ultravioleta, a cromatografia e a ressonância magnética nuclear. Estas técnicas estão cada vez mais sendo utilizadas em relação às análises quantitativas clássicas (titulação, precipitação, reações específicas, etc.) porque reduzem o tempo, o custo e a geração de resíduos, além de possibilitarem análises com uma boa qualidade dos resultados. Essas técnicas geralmente fornecem um grande número de variáveis na medição de uma única amostra. Se aliadas com a técnica quimiométrica adequada, se torna uma ferramenta de grande potencial na análise dos dados, pois é possível otimizar o processo de forma rápida e precisa, bem como determinar quantitativamente uma ou várias propriedades de interesse do sistema na presença de interferentes ou ainda reconhecer padrões e classificar amostras.²⁷

Dentre as diversas frentes que a quimiometria atua, a calibração multivariada destaca-se como uma de suas principais linhas de pesquisa, pois permite construir modelos de regressão que possibilitam determinações na presença de interferentes calibrados (calibração de primeira ordem) ou mesmo que estão apenas presentes em amostras de previsão (calibração de segunda ordem). No caso da calibração de primeira ordem, os dados são representados através de um vetor para cada amostra. Em comparação com a calibração univariada por regressão linear simples, as vantagens são que esses métodos permitem, por exemplo, a construção de modelos de regressão mesmo na presença de interferentes, desde que esses estejam presentes nas amostras para a construção do modelo (amostras de calibração). Também permitem a

identificação de anomalias e fazer determinações simultâneas. Dentre os métodos de calibração multivariada de primeira ordem, a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS, do inglês *Partial Least Squares*) é o mais utilizado.²⁸

2.3.1 Calibração Multivariada

Como já mencionado, a calibração multivariada é constituída de um conjunto de modelos que visam determinar quantitativamente as concentrações de algumas ou de todas as espécies presentes em uma amostra.²⁹

Como exemplo de aplicações voltadas para a área de óleos lubrificantes, é possível encontrar na literatura alguns trabalhos envolvendo a análise de óleos lubrificantes por FT-IR empregando calibração multivariada. Al-Ghouti *et.al.*⁴, propôs a determinação do índice de viscosidade e do IBT em óleo lubrificante automotivo e comparou-os com os resultados obtidos pelos métodos clássicos descritos nas normas da ASTM, utilizando como método de calibração multivariada a regressão linear múltipla por mínimos quadrados clássicos (CLS, do inglês *Classical Least Squares*), a regressão por componentes principais (PCR, do inglês *Principal Component Regression*) e o PLS-1 e FT-IR na região do infravermelho médio. Caneca *et. al.*⁵ propuseram a avaliação da viscosidade cinemática a 40 °C empregando como método de calibração multivariada a regressão linear múltipla (MLR, do inglês *Multiple Linear Regression*) e PLS e FT-IR médio. Já Borin *et. al.* propuseram a quantificação de contaminantes² (gasolina, etileno glicol e água) em óleos lubrificantes por FT-IR aplicando-se o iPLS para selecionar a faixa espectral com menor erro de predição.

Como nesse trabalho foi utilizado apenas o modelo PLS, as discussões a respeito de calibração multivariada ficarão restritas a esse modelo. Nas próximas seções, são apresentados o modelo PLS, os métodos para identificação de amostras anômalas e as figuras de mérito utilizadas na validação do método.

2.3.1.1 Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS)

Como já mencionado, o PLS é o modelo mais utilizado para a construção de métodos a partir de dados de primeira ordem. Junto com o PCR, são muito usados em determinações simultâneas, pois, além de serem robustos (isto é, os parâmetros do modelo praticamente não se alteram com a inclusão de novas amostras no conjunto de calibração),^{27,30} incluem todas as variáveis nos modelos construídos. Por isso, a calibração pode ser realizada eficientemente mesmo na presença de interferentes, não havendo necessidade do conhecimento do número e natureza dos mesmos.²⁷

No PLS, a organização dos dados se dá na forma de duas matrizes, a saber: a matriz de dados $X_{n \times p}$ onde n são os objetos ou amostras arranjados nas linhas e p as variáveis (por exemplo, absorbâncias em diferentes comprimentos de onda ou tempos de retenção) arranjados nas colunas e o vetor $y_{n \times 1}$, que contém os valores da propriedade de interesse (por exemplo, concentração do analito).³¹ Essas duas matrizes irão compor o conjunto de treinamento ou calibração.²⁸ A Figura 11 mostra como espectros no infravermelho são organizados numa matriz de dados X . Nesse caso, cada amostra (espectro) representa uma linha da matriz de dados e cada coluna representa os valores de absorbância no dado número de onda do espectro.

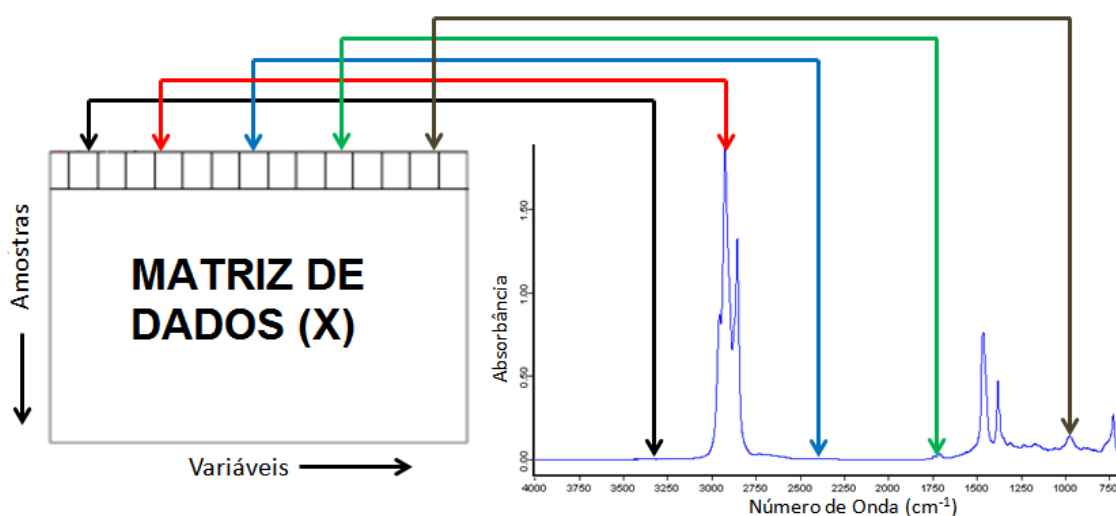


Figura 11: Organização dos dados em uma matriz a partir de espectros no infravermelho.

Os sinais instrumentais (Matriz \mathbf{X}) e as concentrações dos analitos (vetor \mathbf{y}) devem ser obtidos a partir de amostras representativas para a aplicação ou sistema em questão. A propriedade de interesse nessas amostras deve ser determinada através de um método de referência, independente, com exatidão e precisão conhecidos. Essas matrizes são decompostas utilizando a análise de componentes principais (PCA, do inglês *Principal Components Analysis*).³²

O PCA é um método de decomposição matricial que tem como objetivo projetar os dados originais de grande dimensão em um espaço de menor dimensão sem perda significativa de informação original. Transforma os dados complexos para que as informações mais importantes e relevantes se tornem mais fáceis de serem interpretadas. Essa transformação é realizada utilizando uma combinação linear das variáveis originais que geraram as componentes principais (PC, do inglês *Principals Components*) levando em consideração a variância a elas associada.^{30,32}

Para isso, o PCA decompõe a matriz original \mathbf{X} , gerando matrizes de escores, pesos e mais uma matriz de resíduos de dados não modelados. As matrizes de escores e pesos representam os dados em um novo eixo de coordenadas conhecido como eixo das PCs, que descrevem as amostras em um menor número de dimensões e procuram explicar a máxima variância dos dados. Através do gráfico de escores, pode-se fazer uma análise de semelhanças, onde é possível identificar os agrupamentos de amostras bem como as amostras anômalas (*outliers*). Do mesmo modo, os pesos se referem às variáveis presentes no conjunto de dados, permitindo identificar, através de seu gráfico, quais são as variáveis mais importantes, classificá-las ou selecioná-las.³²A operação de decomposição da matriz de dados \mathbf{X} está exemplificada na Figura 12.

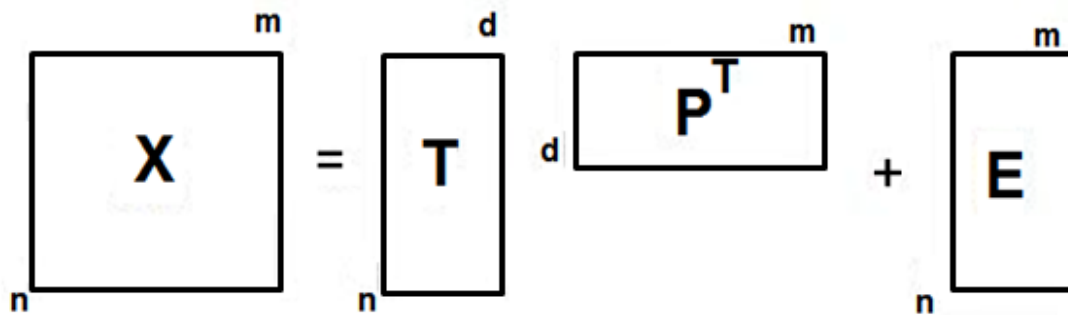


Figura 12: Decomposição da matriz de dados X nas matrizes de escores (T), de pesos (P) e de resíduos (E). Adaptado da referência 28.

Nesse caso, a matriz X é constituída de n linhas (objetos) e m colunas (variáveis); a matriz T de n linhas e d colunas (número de PC); a matriz P de d linhas e m colunas e a matriz E com n linhas e m colunas.³²

Cada PC é dada pelo produto de uma coluna da matriz de escores e a respectiva linha da matriz de pesos transposta. É importante salientar que as componentes principais resultantes são ortogonais entre si. São ordenadas baseadas no critério de variância máxima, ou seja, cada componente principal subsequente irá descrever o máximo de variância dos dados que não é modelado pelas componentes anteriores. Com isso, a primeira componente principal (PC1) irá explicar a maior parte da variância apresentada pelo conjunto e, por consequência, terá a direção da máxima dispersão das amostras.²⁷ A segunda componente irá conter mais informação que a terceira e, assim sucessivamente. É possível extrair tantas componentes principais quanto o número de variáveis ou amostras, o que for menor. Porém, devida a grande variabilidade de dados descritos pela primeira, segunda e até a terceira componentes principais, é possível que as outras venham a ser descartadas, reduzindo-se assim o número de variáveis do conjunto, porém, sem perda de informação relevante.²⁷

Quando aplicado no PLS, cada PC do modelo é modificada pois o método incorpora a informação do vetor y , de forma a maximizar a covariância entre a matriz X e o vetor y . Por isso, a PC recebe uma nova terminologia conhecida como Variável Latente (VL).

O objetivo do modelo é encontrar a melhor relação entre X e y que resulte no valor do resíduo mais próximo possível de zero.³⁰

É importante salientar que o modelo PLS possui duas variações, a saber: o PLS1 e o PLS2. A principal diferença entre eles é que, no PLS1, modela-se apenas uma variável dependente de cada vez, enquanto no PLS2 modela-se muitas variáveis dependentes simultaneamente.³³ Dessa forma, o modelo PLS2 apresenta a vantagem de determinar simultaneamente vários analitos através de apenas um modelo de calibração. Como nesse trabalho apenas foi utilizado PLS1, todas as equações descritas a seguir considerarão apenas uma propriedade de interesse, sendo \mathbf{y} , portanto, um vetor.

A matriz \mathbf{X} e o vetor \mathbf{y} são decompostos de acordo com as equações 14 e 15, onde \mathbf{T}_F são as matrizes de escores e \mathbf{P}_F e \mathbf{q}_F são os pesos da matriz \mathbf{X} e do vetor \mathbf{y} , respectivamente. F é o número de variáveis latentes e \mathbf{E} e \mathbf{g} são a matriz e o vetor de erros.³³ O sobrescrito T indica matriz transposta.

$$\mathbf{X}_F = \mathbf{T}_F \mathbf{P}_F^T + \mathbf{E} \quad \text{Equação 14}$$

$$\mathbf{y}_F = \mathbf{T}_F \mathbf{q}_F^T + \mathbf{g} \quad \text{Equação 15}$$

Paralelamente à decomposição da matriz \mathbf{X} e do vetor \mathbf{y} , é calculada uma matriz de pesos \mathbf{R} , de forma que, quando multiplicada pela matriz de dados \mathbf{X} , obtém-se a matriz de escores \mathbf{T} , conforme a equação 16.

$$\mathbf{T}_F = \mathbf{X} \mathbf{R}_F \quad \text{Equação 16}$$

A equação 17 descreve uma estimativa da propriedade de interesse a partir da equação 15 para uma nova amostra \mathbf{x}_i .

$$\hat{y}_i = \hat{\mathbf{T}}_i \mathbf{q}_F = \mathbf{x}_i \mathbf{R}_F (\mathbf{P}_F^T \mathbf{R}_F)^{-1} \quad \text{Equação 17}$$

Desta forma, pode se estimar o vetor com os coeficientes de regressão \mathbf{b} através da equação 18 e representar o modelo de regressão através da equação 19, onde \hat{y}_i é o vetor de concentrações estimado pelo PLS e o ε os erros de previsão.³⁴

$$\mathbf{b} = \mathbf{R}_F (\mathbf{P}_F^T \mathbf{R}_F)^{-1} \quad \text{Equação 18}$$

$$\hat{y}_i = \hat{\mathbf{x}}_i \mathbf{b} + \varepsilon \quad \text{Equação 19}$$

A escolha do melhor número de variáveis latentes é geralmente feita utilizando o método de validação cruzada (CV, do inglês *Cross Validation*). O tipo mais comum é a validação cruzada do tipo “deixe uma fora” (*leave one out*).²⁷ Esse tipo de validação ocorre em várias rodadas. Cada rodada consiste na remoção de uma amostra do conjunto de calibração, construindo o modelo com as demais. Este procedimento se repete até que todas as amostras sejam excluídas do conjunto de calibração e testadas no conjunto de validação. Serão obtidos n modelos com n-1 amostras, e o erro de previsão será avaliado através da raiz quadrada do erro médio quadrático de validação cruzada (RMSECV, do inglês *Root Mean Square Error of Cross Validation*), expresso conforme a equação 20.

$$\text{RMSECV} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_{\text{cal}}} (y_i - \hat{y}_i)^2}{n_{\text{cal}}}}$$

Equação 20

onde n_{cal} é o número de amostras utilizadas na calibração do modelo,^{28,32} y_i é a concentração conhecida do analito e \hat{y}_i é a concentração prevista pelo modelo construído.

A escolha do número adequado de VLs pode ser realizada através do gráfico entre a dimensionalidade do modelo e o RMSECV, mostrado na Figura 13. Busca-se nesse gráfico o aparecimento de um mínimo (em azul) ou de um patamar (em preto), que irá indicar qual é o menor número de VL que produziu o menor valor de RMSECV.³² O número de VLs escolhido foi 4 e 6 para o primeiro e o segundo caso, respectivamente.

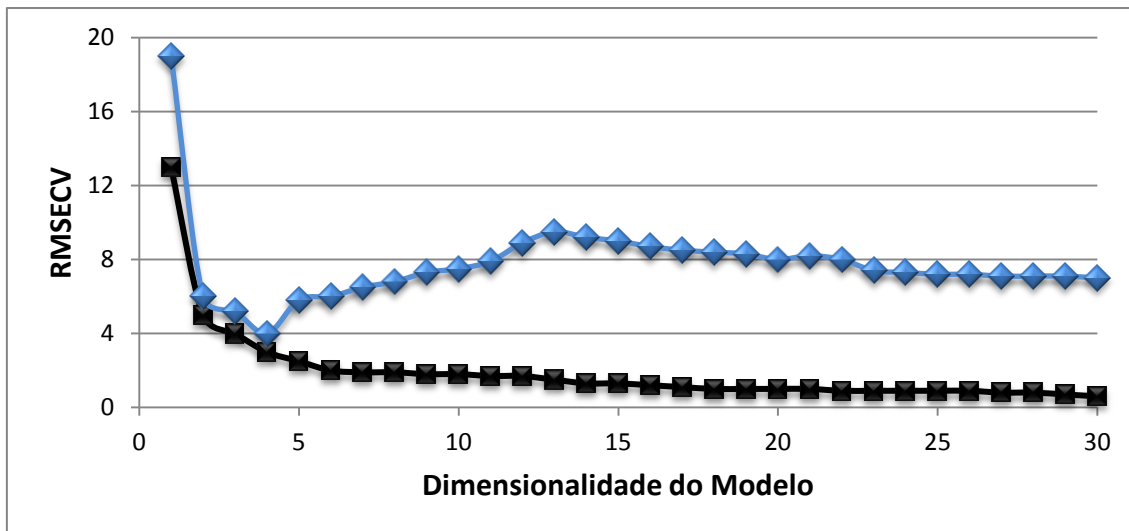


Figura 13: Gráfico do RMSECV em função da dimensionalidade de modelos de regressão para dois conjuntos de dados.

Em diversas aplicações, antes do desenvolvimento do modelo PLS pode ser necessário realizar algum tipo de pré-processamento nos dados na tentativa de amenizar as interferências de parâmetros espectrais, tais como diferenças por espalhamento de luz ou de profundidade de penetração da luz, que podem ocorrer mesmo que os espectros sejam da mesma amostra. Esses pré-processamentos são realizados com o objetivo de se obter um modelo de calibração com menor erro associado. A maioria dessas operações são aplicadas no conjunto das variáveis independentes (matriz de dados **X**) antes da construção do modelo de calibração multivariada no intuito de reduzir, eliminar ou padronizar os impactos de variações (ou erros de origem instrumental ou física) nos espectros.³⁵

A etapa do pré-processamento de dados nem sempre é necessária. O ideal é que se compare diversos tipos de pré-processamento e que se decida pela opção que apresente o menor erro associado. Porém, se o pré-processamento de dados for utilizado na etapa de calibração, o mesmo pré-processamento deve ser utilizado nas amostras da etapa de validação ou previsão.³²

Alguns exemplos de pré-processamentos geralmente empregados são:

- Centrar na Média: muito utilizado na construção de modelos de calibração com dados espectrofotométricos. Consiste na subtração do valor de cada

elemento da coluna (x_{ij}) pelo valor médio dos elementos dessa coluna (\bar{x}_j), determinado a partir das amostras de calibração, conforme a equação 21.

$$x_{ij(cm)} = x_{ij} - \bar{x}_j \quad \text{Equação 21}$$

onde $x_{ij(cm)}$ é o valor centrado na média para a variável j na amostra i e x_{ij} é o valor da variável j na amostra i e \bar{x}_j é a média dos valores das amostras na coluna j , calculado pela equação 22:

$$\bar{x}_j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_{ij} \quad \text{Equação 22}$$

onde n é o número de amostras.³⁶

- Cálculo de Derivadas: utiliza-se muito este pré-processamento para destacar diferenças espectrais das amostras e quando existem desvios de linha de base. A Figura 14 demonstra os efeitos do uso de derivadas. A aparência da banda após a aplicação da primeira derivada sugere o aparecimento de novas bandas, o que indica que a banda não é pura, mas não sendo possível identificar quantas bandas existem e nem suas posições. Quando aplicado a segunda derivada, fica muito claro a existência de duas bandas, indicando inclusive com precisão a sua posição. É possível continuar a derivatização, porém, esse pré-processamento amplia substancialmente o ruído, apresentando seu melhor desempenho quando a razão sinal/ruído é alta.³⁷

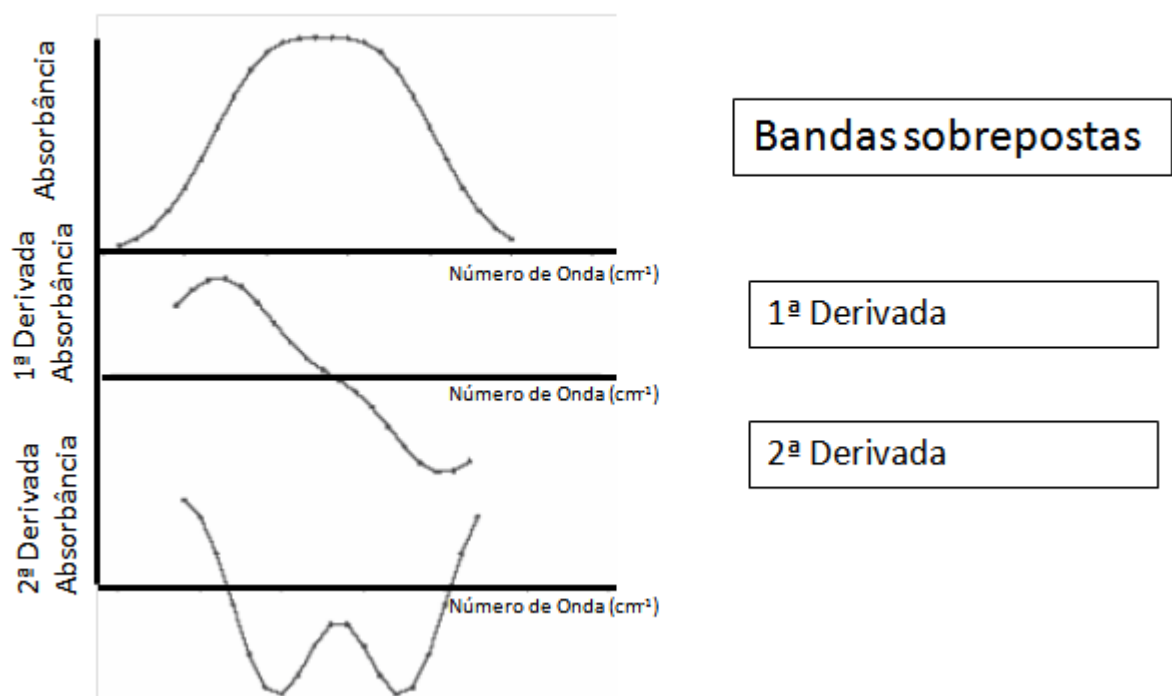


Figura 14: Efeito da primeira e segunda derivadas em bandas sobrepostas. Adaptado da referência 37.

- Normalização de Vetor: é geralmente usada para corrigir a variação espectral advinda da espessura das amostras submetidas à radiação infravermelha. O PLS supõe que a espessura da camada da amostra é idêntica em todas as medições. Se a espessura é diferente ou desconhecida, este efeito pode ser minimizado pela normalização dos espectros. O objetivo é garantir uma boa correlação entre os dados espectrais e os valores de concentrações. Esse pré-processamento irá ajustar a escala dos valores das variáveis de forma que os valores fiquem em pequenos intervalos, tais como -1 a 1. Abaixo são apresentadas as principais equações empregadas por esse pré-processamento.³⁶ A equação 23 apresenta o cálculo do valor médio da intensidade ($x_{média}$) do espectro de uma amostra x_i .

$$x_{média} = \sum_{j=1}^m \frac{x_{ij}}{n} \quad \text{Equação 23}$$

A equação 24 apresenta o espectro centrado em zero.

$$x'_{i(cm)} = x_i - x_{média} \quad \text{Equação 24}$$

A equação 25 apresenta o espectro normalizado de \mathbf{x}_i obtido pela divisão do espectro centrado na média pela raiz quadrada da soma dos quadrados de todos os valores de $\mathbf{x}'_{i(\text{cm})}$.

$$\mathbf{x}_i'' = \frac{\mathbf{x}'_{i(\text{cm})}}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (\mathbf{x}'_{i(\text{cm})})^2}} \quad \text{Equação 25}$$

O vetor normalizado é obtido conforme demonstrado na equação 26.

$$\sum_{i=1}^n (\mathbf{x}_i'')^2 = 1 \quad \text{Equação 26}$$

2.3.1.2 Detecção de Amostras Anômalas

A detecção de amostras anômalas (*outliers*) é uma das etapas mais importantes do processo de calibração, pois visa identificar a ocorrência de amostras que possuem um comportamento muito diferente quando comparado ao restante do conjunto.^{34,38}

A presença de *outliers* no conjunto de calibração conduz a modelos com altos valores de erro e, conseqüentemente, baixa capacidade de previsão.³⁸ Se essas amostras estiverem presentes no conjunto de validação, podem influenciar nos resultados dos testes de validação, levando a resultados que indicam que o modelo não é adequado ou que sua capacidade é inferior à que ele pode apresentar na ausência de tais amostras. Portanto, essas amostras devem ser cuidadosamente examinadas e, se necessário, removidas dos conjuntos.

Os três principais métodos utilizados para a identificação de *outliers* são a análise gráfica da influência (*leverage*), definida pela norma E1655 da ASTM³⁹, os erros nos resíduos espectrais³⁴ (resíduos em \mathbf{X}) e os erros de estimativa nos resíduos referentes à propriedade de interesse³⁴ (resíduos em \mathbf{y}).

A medida de *leverage* se baseia na análise da influência de uma determinada amostra no conjunto de regressão quando comparada com as restantes. A influência h , ou peso relativo, de uma amostra em relação às demais do mesmo conjunto pode ser calculada com base na distância que a amostra está do centro dos dados. É determinada conforme a equação 27.

$$h_i = \sum_{a=1}^A \frac{\hat{t}_{i,a}^2}{\hat{t}_a^T \hat{t}_a} \quad \text{Equação 27}$$

onde \hat{t} são os escores do conjunto de calibração e \hat{t}_i são os escores de uma amostras desconhecida.

Para dados espectrais, o termo h irá medir o quanto o espectro de uma amostra está diferindo das demais amostras presentes no conjunto de calibração. Amostras com altos valores de h são consideradas anômalas.

Para modelos como o PLS, um valor médio de h para todos os espectros referentes às amostras de calibração pode ser definido conforme a equação 28.

$$\bar{h} = \frac{F}{n_{cal}} \quad \text{Equação 28}$$

onde F é o número de variáveis do modelo e n_{cal} é o número de amostras utilizadas no conjunto de calibração.

Em média, cada amostra de calibração contribui com F/n_{cal} para a definição das variáveis espectrais e dos coeficientes de regressão. Conforme a norma E1655 da ASTM³⁹, as amostras que apresentarem h maior que três vezes o \bar{h} devem ser retiradas do conjunto de amostras de calibração do modelo. Os *outliers* identificados pelo procedimento descrito acima correspondem a amostras que possuem dados experimentais diferentes do restante do conjunto.

Outro método utilizado para identificar os *outliers* é através dos resíduos espectrais não modelados, ou resíduos em \mathbf{X} . O método é baseado na comparação do desvio padrão dos resíduos totais $s(e)$ com o desvio padrão de uma amostra particular $s(e_i)$, definidos nas equações 29 e 30.³⁴

$$s(e) = \sqrt{\frac{1}{n_{cal}J - J - F_{\max}(n_{cal}, J)} \sum_{i=1}^{n_{cal}} (\sum_{j=1}^J (x_{i,j} - \hat{x}_{i,j}))^2} \quad \text{Equação 29}$$

$$s(e_i) = \sqrt{\frac{n_{cal}}{n_{cal}J - J - F_{\max}(n_{cal}, J)} \sum_{j=1}^J (x_{i,j} - \hat{x}_{i,j})^2} \quad \text{Equação 30}$$

onde n_{cal} é o número de amostras de calibração, J é o número de variáveis espectrais, $x_{i,j}$ é o valor de absorvância da amostra i no comprimento de onda j e $\hat{x}_{i,j}$ é o valor estimado com F variáveis latentes. Se uma amostra apresentar $s(e_i) > ns(e)$, onde n é uma constante que varia entre 2 e 3, a amostra é

identificada como *outlier* e deve ser removida do conjunto de calibração. O valor da constante é definido conforme a confiança desejada. O teste acima pode ser aplicado tanto no conjunto de calibração como no de validação.

O terceiro método utilizado para identificação de *outliers* está relacionado com os resíduos não modelados das variáveis dependentes. Por esse método, os *outliers* são identificados através da comparação da raiz quadrada do erro médio quadrático de calibração (RMSEC, do inglês *Root Mean Square Error of Calibration*) com o erro absoluto da amostra.³⁴ Se uma amostra apresenta uma diferença entre o valor de referência y_i e o estimado \hat{y}_i maior que uma constante que pode variar entre duas ou três vezes o RMSEC, ela é identificada como um *outlier*. Nesse trabalho, assumiu-se que os resíduos em y seguem uma distribuição normal, portanto, o valor da constante foi de 2,58, correspondente a um intervalo de confiança de 99 %. O RMSEC é determinado conforme a equação 31.³⁴

$$\text{RMSEC} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n-1} (\hat{y}_i - y_i)^2}{n_{\text{cal}} - F - 1}} \quad \text{Equação 31}$$

Portanto, amostras com alto *leverage*, alto resíduo em X e alto resíduo em y , simultaneamente ou não, devem ser sempre excluídas e o modelo de calibração reconstruído.²⁷ Nesse trabalho, os *outliers* foram excluídos de acordo com os três critérios descritos acima. Os cálculos para exclusão de *outliers* por resíduo em X foram realizados através da ferramenta disponibilizada pelo programa OPUS® utilizado na construção dos métodos PLS.

2.3.1.3 Validação e Figuras de Mérito

Depois do desenvolvimento do método, é necessário validá-lo.³² O objetivo da validação é verificar se o desempenho do método atende às necessidades ou requisitos de onde o mesmo será aplicado.³² Quando um método é validado adequadamente, é possível utilizá-lo para previsões em amostras desconhecidas. Nesta etapa, as variáveis independentes obtidas para um conjunto de amostras são analisadas com os coeficientes de regressão obtidos

na etapa de calibração, obtendo-se, assim, os valores estimados para a variável dependente. No conjunto de validação, só são utilizadas amostras cujos valores das variáveis dependentes são conhecidos, para permitir a comparação entre os valores estimados pelo método e os valores conhecidos através de uma metodologia padrão. Só assim pode-se avaliar o desempenho do método de calibração proposto.³⁹ Para a validação do método, é necessário um grupo de amostras independentes, que compõem um outro conjunto de dados, diferente do utilizado na etapa de calibração. Os conjuntos devem abranger todo o intervalo de concentração de interesse da propriedade a ser estimada. O número mínimo de amostras que os conjuntos de calibração e de validação devem conter estão definidos na norma E1655 da ASTM.³⁹ De acordo com essa norma, o número de amostras no conjunto de calibração e no conjunto de validação deve ser maior que $6F$ e $4F$, respectivamente, onde F é o número de variáveis latentes, no caso do método não for centrado na média, e maior que $6(F + 1)$ e $4(F + 1)$, respectivamente, se o método for centrado na média. Geralmente, os modelos que utilizam esse tipo de validação fornecem uma estimativa não tendenciosa do erro associado ao modelo.³²

A validação pode ser atestada através da determinação de diversos parâmetros conhecidos como *figuras de mérito*. A seguir são descritas as figuras de mérito estimadas para validar o método desenvolvido nesse trabalho.

- Exatidão: o objetivo dessa figura de mérito é avaliar o grau de concordância entre o valor estimado pelo modelo de regressão e o tido como verdadeiro ou de referência.²⁸ É estimada através da raiz quadrada do erro médio quadrático de previsão (RMSEP, do inglês, *Root Mean Square Error of Prediction*) e pode ser calculado conforme a equação 32.

$$\text{RMSEP} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_{\text{val}}} (y_i - \hat{y}_i)^2}{n_{\text{val}}}} \quad \text{Equação 32}$$

onde n_{val} é o número de amostras utilizadas na validação do modelo;²⁸ y_i é a concentração conhecida do analito e \hat{y}_i é a concentração prevista pelo modelo construído. Considerando as definições do RMSEP, o erro relativo de previsão⁴⁰ para o conjunto de validação (REP, do inglês *Relative Error of Prediction*) pode ser calculado conforme a equação 33.

$$\text{REP} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_{\text{val}}} (y_i - \hat{y}_i)^2}{n_{\text{val}} y_i^2}} \times 100 \quad \text{Equação 33}$$

Já o erro relativo de previsão para o conjunto de calibração pode ser calculado de acordo com a equação 34.

$$\text{REP}_{\text{cal}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_{\text{cal}}} (y_i - \hat{y}_i)^2}{(n_{\text{cal}} - F - 1) y_i^2}} \times 100 \quad \text{Equação 34}$$

Contudo, o RMSEP não é suficiente para atestar a exatidão do método, sendo ainda necessário comprovar a ausência de erro sistemático ou viés.

- Teste para Erro Sistemático ou viés: o objetivo é identificar a diferença entre a média populacional e o seu valor verdadeiro do conjunto de dados. Essa diferença se dará principalmente pela existência de erros sistemáticos no modelo. Os erros sistemáticos são todas as componentes que não são randômicas e eles corresponderão à parcela fixa do viés em uma medida química.⁴¹ A existência desse erro afetará principalmente a precisão e a exatidão do modelo. A presença do erro sistemático pode ser avaliada, qualitativamente, através dos gráficos entre os erros de previsão *versus* os valores de referência, que deve ter um comportamento aleatório. Também pode ser avaliada quantitativamente através do teste t-pareado.⁴² Esse teste tem como objetivo a comparação de duas metodologias. Uma vez que as metodologias são consideradas equivalentes, pode-se dizer que não há erro sistemático nos resultados. O teste consiste no cálculo de t conforme a equação 35.

$$t = \bar{d} \frac{\sqrt{n}}{s_d} \quad \text{Equação 35}$$

onde n é o número de amostras, d é a diferença entre os valores pareados, \bar{d} e s_d são a média e o desvio padrão de d.

Caso o valor de t calculado seja menor que o seu valor crítico para n – 1 graus de liberdade e 95 % de confiança, os métodos são considerados equivalentes e o erro sistemático incluído no modelo pode ser considerado insignificante e desprezado.

- Precisão: o objetivo dessa figura de mérito é expressar o grau de concordância entre os resultados de várias medidas realizadas em uma mesma amostra homogênea.²⁸ Pode ser estimada através da precisão média.⁴³

A precisão média é o desvio devido à variação de uma determinada condição experimental (variação de dias, analista, equipamentos, etc.). É determinada conforme a equação 36.

$$\text{precisão} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (\hat{y}_{ij} - \bar{\hat{y}}_i)^2}{n(m-1)}} \quad \text{Equação 36}$$

onde m é o número de replicatas feitas, n o número de amostras, $\bar{\hat{y}}_i$ é a média dos valores previstos de cada replicata \hat{y}_{ij} .

- Ajuste do modelo: o objetivo é estimar o grau de correlação entre os valores de referência e os valores estimados da propriedade de interesse pelo modelo para as amostras de calibração. Para isso, pode-se determinar o coeficiente de determinação (R^2) para o modelo de calibração e de validação conforme a equação 37.

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2} \quad \text{Equação 37}$$

onde y_i é a concentração conhecida do analito e \hat{y}_i é a concentração prevista pelo método construído e \bar{y}_i é o valor médio encontrado para o y_i . O R^2 se aproxima de 1 sempre que os valores previstos pelo modelo para as amostras se aproximam do valor verdadeiro.³⁶

- Robustez: o objetivo é testar a eficiência do modelo construído frente a variações instrumentais e ambientais para averiguar se estas são ou não significativas.³² Avalia-se a sensibilidade do modelo construído a essas variações que não podem ser controladas. São exemplos dessa figura de mérito as variações do modelo com a temperatura, a umidade e com o tempo. Se o método analítico for sensível a esse tipo de variações, introduzirá erros que podem ser significativos ao resultado.

- Capacidade de Detecção (CD): é também conhecida como concentração líquida mínima detectável. Segundo a norma ISO 11843-2⁴⁴, o objetivo dessa figura de mérito é definir “a concentração líquida real do analito no material a ser analisado que levará, com probabilidade de $1 - \beta$, a conclusão correta que a concentração no material analisado é diferente do que no material em branco”. Segundo Ortiz *et. al.*⁴⁵ a capacidade de detecção, y_D , para métodos de calibração multivariada como o PLS pode ser definida conforme a equação 38.

$$y_D = \delta_{\alpha,\beta,v} \frac{s}{b} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{\bar{y}_i^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2}} \quad \text{Equação 38}$$

onde s é o desvio padrão dos resíduos da regressão entre os valores de referência (abscissa) *versus* os valores estimados (ordenada) para as amostras de calibração, b é a inclinação dessa regressão, n é o número de amostras, m é o número de replicatas realizadas em cada amostra, \bar{y}_i é a concentração média das amostras, e $\delta_{\alpha,\beta,v}$ é o parâmetro não-centralizado obtido a partir da distribuição t não central com probabilidades alfa e beta, considerando $v = n - 2$ como graus de liberdade.

2.3.2 Cartas de Controle Multivariadas (CCM)

Devido ao crescimento do número de variáveis que podem ser medidas, as cartas de controle multivariadas baseadas no sinal analítico líquido (NAS, do inglês *Net Analyte Signal*) vêm cada vez mais sendo utilizadas no monitoramento do controle de qualidade dos processos. Esse tipo de carta de controle multivariada identifica qualitativamente as amostras que estão dentro ou fora do controle de acordo com o planejamento experimental realizado levando em conta a divisão do espectro em três constituintes: o NAS, os

resíduos e os interferentes.⁴⁶⁻⁴⁹ A vantagem principal dessa metodologia é que é possível separar a variação sistemática da propriedade de interesse nos dados da variação sistemática devido ao restante dos compostos. Junto com as cartas Hotteling,⁵⁰⁻⁵³ esse tipo de carta vem sendo utilizada em substituição às cartas de controle univariadas, como as cartas Shewart.⁵⁴⁻⁵⁸

2.3.2.1 Cartas de Controle Multivariadas Baseadas na Divisão do Espectro em NAS, Interferentes e Resíduos

Na Figura 15, está a representação da divisão do espectro de acordo com a metodologia NAS. O vetor x representa o vetor de dados. Pela sua decomposição é obtido o vetor x^\perp e o vetor x_{int} perpendiculares entre si. O vetor NAS, representado por x_k^* e o vetor resíduo x_{res} são obtidos da decomposição do vetor x^\perp . As linhas pontilhadas em vermelho representam o vetor x_{res} e também a projeção do vetor x no espaço dos interferentes.⁵¹

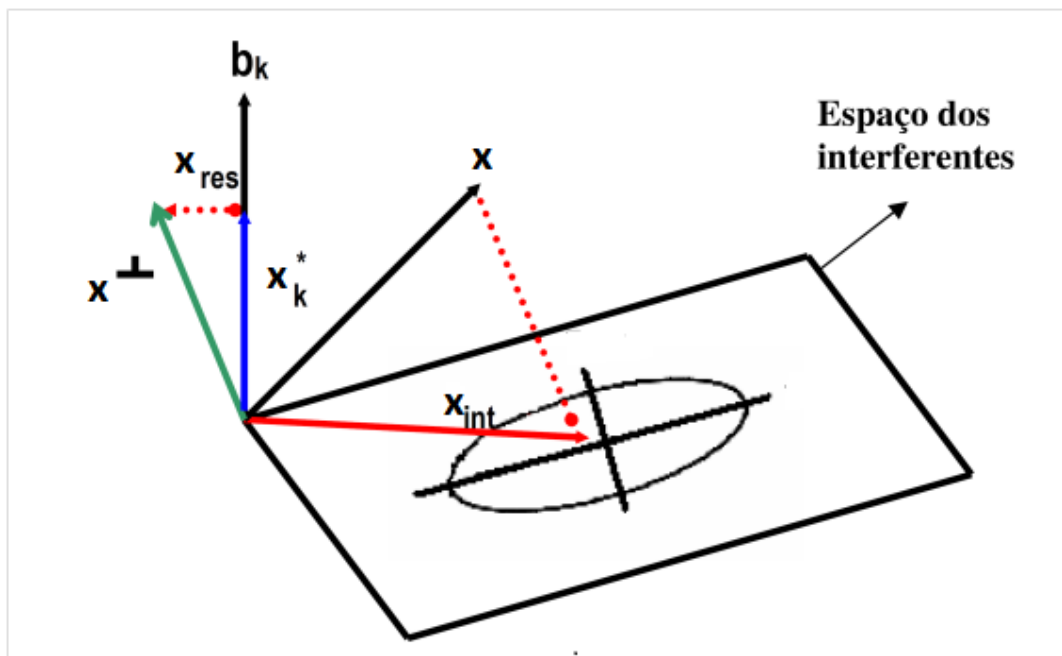


Figura 15: Representação da decomposição do espectro x no vetor x^\perp (NAS + resíduos), interferentes x_{int} , NAS x_k^* e resíduos x_{res} . Adaptada da referência 51.

A decomposição do vetor de dados x também pode ser expressa conforme a equação 39.

$$x = x_{\text{int}} + x_k^* + x_{\text{res}} \quad \text{Equação 39}$$

Com o intuito de monitorar se as amostras estão dentro ou fora do controle, são criadas três cartas de controle (NAS, interferentes e resíduos) representando cada parte da decomposição espectral realizada. A construção dessas cartas é realizada em três etapas, a saber: construção do modelo, cálculo dos limites estatísticos e validação do modelo.⁵¹ Cada uma dessas fases será abordada abaixo.

2.3.2.2 Construção da Carta de Controle Multivariada para o Analito (carta NAS)

A construção desse tipo de modelo para cartas de controle pode ser dividida em três etapas: a criação do espaço dos interferentes, que irá descrever todas as variações dos constituintes da amostra com exceção da propriedade de interesse, o cálculo do vetor de regressão NAS (b_k), onde tem-se apenas as variações do analito (k) e o cálculo do vetor resíduo.^{51,59} Para isso, serão necessários cinco conjuntos de dados ou matrizes de dados:

1) Matriz base (X_{base}): matriz composta de amostras sem o analito, nesse caso, o aditivo. Logo, para a aplicação em questão, essa matriz é constituída apenas pelo óleo básico. É utilizada na construção do espaço interferente.

2) Matriz de amostras NAS (X_{nas}): matriz composta de amostras que incluem o analito. Utilizada para definição do vetor NAS.

3) Matriz de amostras de controle para calibração ($X_{\text{c_ctr}}$): matriz composta por amostras que foram consideradas conformes em todas as propriedades de interesse avaliadas, ou seja, amostras dentro de controle, porém com amostras diferentes do conjunto de amostras NAS. Essa matriz é empregada para calibração das três cartas de controle (NAS, interferentes e resíduos). Através

dessa matriz determina-se os limites de confiança das três cartas de controle já citadas.

4) Matriz de amostras de controle para validação (\mathbf{X}_{v_ctr}): matriz composta por amostras que foram consideradas conformes em todas as propriedades de interesse avaliadas, porém com amostras diferentes do conjunto de amostras de controle empregado na calibração. Essa matriz é usada para validação das três cartas de controle.

5) Matriz de amostras fora de controle para validação (\mathbf{X}_{v_fora}): matriz composta por amostras que foram consideradas não conformes em pelo menos uma das propriedades de interesse avaliadas, ou seja, fora de controle. Também é usada para validação das três cartas de controle.

Cabe ressaltar que para o cálculo dos limites estatísticos das três cartas utiliza-se apenas amostras que estão dentro do controle.⁵¹

O cálculo do espaço interferente é realizado através do cálculo de PCA utilizando a matriz \mathbf{X}_{base} com A componentes principais conforme a equação 40.⁵¹

$$\mathbf{X}_{base} = \mathbf{TP}^T + \mathbf{E} \quad \text{Equação 40}$$

onde \mathbf{X}_{base} é uma matriz de dimensão $n \times m$ onde n é o número de amostras e m é o número de variáveis utilizadas na construção do espaço interferente; \mathbf{T} é a matriz escore de dimensão $n \times A$ onde A representa o número de PCs usado pelo PCA; \mathbf{P} é a matriz peso de dimensão $m \times A$ e \mathbf{E} é a matriz resíduo de dimensão $n \times m$. O número de componentes principais é determinado por validação cruzada, sendo escolhido o número de PC do mesmo modo que são escolhidos o número de variáveis latentes descrito na seção 2.3.1.1.

Após a decomposição, utiliza-se a matriz \mathbf{P} para definir o espaço dos interferentes conforme a equação 41.⁵¹

$$\mathbf{x}_{int} = \mathbf{PP}^+ \mathbf{x}_i^T \quad \text{Equação 41}$$

onde \mathbf{x}_{int} é o vetor interferente de dimensão $m \times 1$, \mathbf{x}_i é o vetor de dados da amostra real de dimensão $1 \times m$; e \mathbf{P}^+ é a pseudoinversa da matriz \mathbf{P} .

Após a definição do espaço dos interferentes, passa-se ao cálculo do vetor de regressão NAS. Para isso, é necessário primeiro definir a matriz com vetores ortogonais ao espaço interferente \mathbf{B}_k conforme a equação 42.⁵¹

$$\mathbf{B}_k = (\mathbf{I}_m - \mathbf{P}\mathbf{P}^+) \mathbf{X}_{nas}^T \quad \text{Equação 42}$$

onde \mathbf{B}_k é a matriz $m \times n_{nas}$ que contém os vetores ortogonais ao espaço de interferentes, n_{nas} é o número de amostras sob controle utilizadas no cálculo do vetor de regressão NAS e \mathbf{I}_m é a matriz identidade de dimensão $m \times m$.

Após essa etapa, é calculado o vetor \mathbf{b}_k que pode ser definido como a média dos vetores da matriz \mathbf{B}_k^T , com o objetivo de determinar uma direção única para os vetores ortogonais ao espaço dos interferentes.⁵¹ Esse vetor é denominado de vetor de regressão NAS e é calculado conforme a equação 43.

$$\mathbf{b}_k = \frac{\sum_{i=1}^{n_{nas}} \mathbf{B}_{k,i}^T}{n_{nas}} \quad \text{Equação 43}$$

onde \mathbf{b}_k é o vetor de regressão NAS com dimensão $m \times 1$.

Agora o vetor NAS (\mathbf{x}_k^*) pode ser computado pela projeção do espectro na direção do vetor de regressão NAS, conforme a equação 44.

$$\mathbf{x}_k^* = \mathbf{b}_k (\mathbf{b}_k^T \mathbf{b}_k)^{-1} \mathbf{b}_k^T \mathbf{x}^T \quad \text{Equação 44}$$

onde \mathbf{x}_k^* (a projeção do espectro da amostra no vetor de regressão NAS) é proporcional à concentração do analito na amostra.

Após a definição dos vetores \mathbf{x}_k^* e \mathbf{x}_{int} , resta a definição do vetor \mathbf{x}_{res} . É importante notar, através da Figura 15, que o vetor \mathbf{x}_{res} consiste na pequena diferença entre os vetores \mathbf{x}^\perp e \mathbf{x}_k^* . Ele é definido como a parte do espectro que não é descrita pelos vetores \mathbf{x}_k^* e \mathbf{x}_{int} e, portanto, pode ser obtido pela subtração do vetor de dados \mathbf{x} por esses vetores conforme a equação 45.⁵¹

$$\mathbf{x}_{res} = \mathbf{x} - \mathbf{x}_{int} - \mathbf{x}_k^* \quad \text{Equação 45}$$

2.3.2.2.1 Carta de Controle NAS

A Figura 16 nos mostra uma carta de controle NAS.

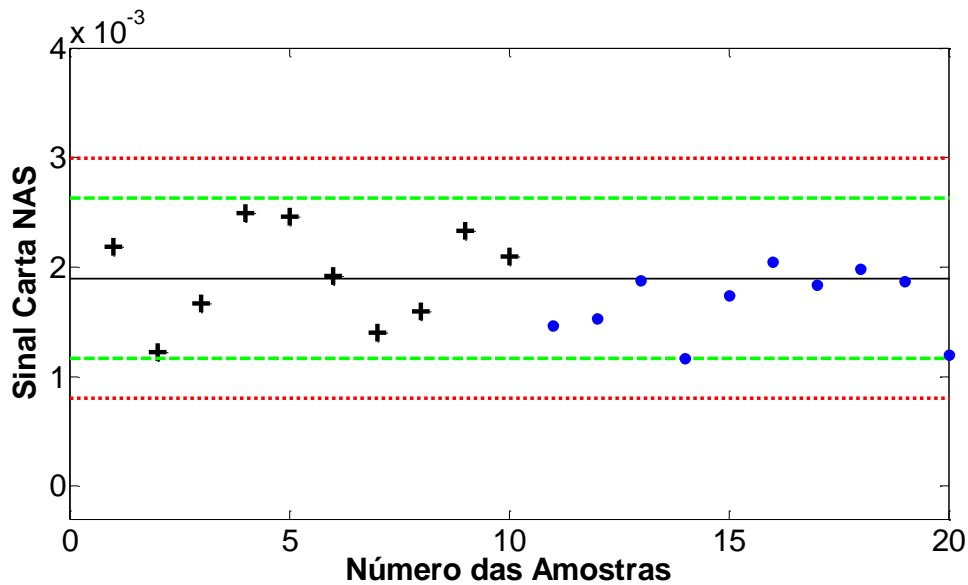


Figura 16: Representação da Carta de Controle NAS para (+) as amostras de calibração, (•) amostras de validação; (—) média; (—) Limite de Confiança de 95 %; (—) Limite de Confiança de 99 %.

Pela Figura 15, pode-se perceber que a carta de controle NAS é constituída da projeção do espectro da amostra na direção do vetor de regressão NAS demonstrada na equação 44. Para a construção da carta, aplica-se a equação 44 utilizando a matriz \mathbf{X}_{c_ctr} conforme a equação 46.

$$\mathbf{X}_{c_ctr}^* = \mathbf{b}_k (\mathbf{b}_k^T \mathbf{b}_k)^{-1} \mathbf{b}_k^T \mathbf{X}_{c_ctr}^T \quad \text{Equação 46}$$

Os limites estatísticos⁵¹ podem ser calculados para a calibração da carta a partir dos valores escalares que indicam a presença e a conformidade da aditivção (\mathbf{nas}_{ctr}) que são obtidos da equação 47.

$$\mathbf{nas}_{ctr} = \mathbf{X}_{c_ctr} \mathbf{b}_k \quad \text{Equação 47}$$

onde \mathbf{nas}_{ctr} é o vetor com os valores do NAS para cada amostra da matriz \mathbf{X}_{c_ctr} .

Os limites com 95 % e 99 % de confiança podem ser obtidos através da média, do desvio-padrão do vetor \mathbf{nas}_{ctr} e das constantes 2 e 3, respectivamente, calculados conforme as equações 48 e 49.

$$\text{Limite}_{95\%} = \overline{\mathbf{nas}_{ctr}} \pm 2s_{ctr} \quad \text{Equação 48}$$

$$\text{Limite}_{99\%} = \overline{\mathbf{nas}_{ctr}} \pm 3s_{ctr} \quad \text{Equação 49}$$

onde $\overline{\mathbf{nas}_{ctr}}$ e s_{ctr} são, respectivamente, a média e o desvio-padrão do vetor \mathbf{nas}_{ctr} . Cabe ressaltar que as constantes 2 e 3 das equações 48 e 49 pressupõe a utilização da distribuição Normal e, portanto, requerem um conjunto com número significativo de amostras.⁵¹

Os limites com 95 % de confiança são chamados de linha superior e inferior de atenção e os limites com 99 % de confiança são chamados de linha superior e inferior de ação.

A validação⁵¹ da carta foi feita através da equação para novas amostras, conforme demonstrado na equação 50.

$$\mathbf{nas}_{novo} = \mathbf{X}_{novo} \mathbf{b}_k \quad \text{Equação 50}$$

Para realizar a validação, foi utilizado o outro conjunto de amostra sob controle e o conjunto de amostras fora de controle. No caso, o termo \mathbf{X}_{novo} foi substituído pela matriz \mathbf{X}_{v_ctr} e \mathbf{X}_{v_fora} , respectivamente, e também foram plotados na carta.

2.3.2.2.2 Carta de Controle Interferente

A Figura 17 nos mostra uma carta de controle interferente. Como podemos perceber pela Figura 15, a carta interferente é baseada na distância da projeção da amostra ao centro dos eixos formados pelas primeiras PCs dentro do espaço interferente (definido na equação 41) delimitado por limites de confiança.⁵¹

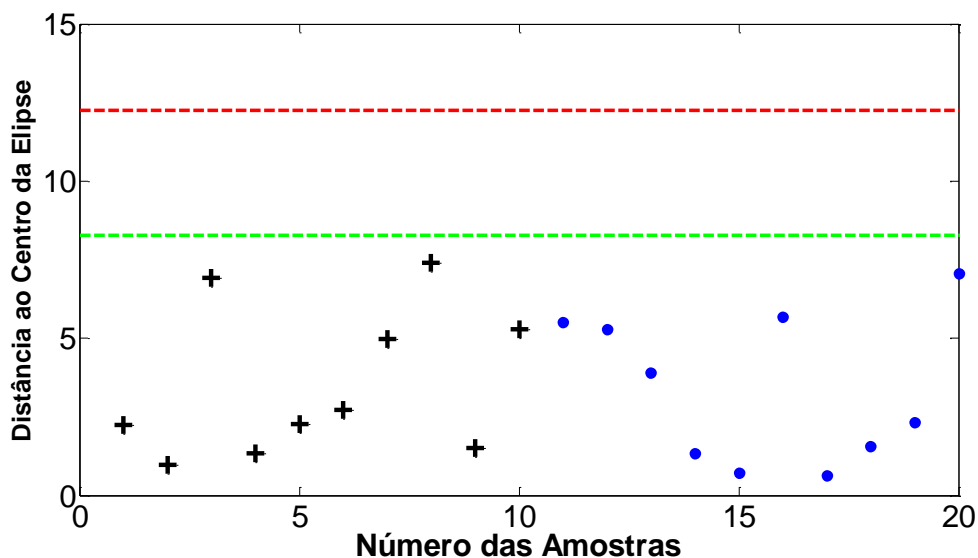


Figura 17: Representação da Carta de Controle Interferente para (+) as amostras de calibração, (•) amostras de validação; (—) Limite de Confiança de 95 %; (—) Limite de Confiança de 99 %.

Esses limites de confiança são estabelecidos no espaço elíptico definidos pelas PCs. Se a amostra é projetada dentro da região delimitada pelo limite de confiança, a amostra é denominada dentro do controle, enquanto que se for projetada fora desse limite é denominada fora de controle. Ainda conforme a Figura 15 pode se observar duas retas ortogonais entre si dentro da elipse. Essas retas se referem às duas primeiras componentes principais do PCA utilizado na construção do espaço interferente.⁵¹

Para construir a carta interferente, deve-se projetar os vetores correspondentes aos espectros das amostras que estão dentro do controle no espaço dos interferentes conforme a equação 51.

$$\mathbf{X}_{\text{int}} = \mathbf{P}\mathbf{P}^T\mathbf{X}_{\text{c_ctr}}^T \quad \text{Equação 51}$$

onde \mathbf{X}_{int} é a matriz interferente com dimensão $m \times n_{\text{ctr}}$ onde n_{ctr} é o número de amostras dentro do controle.

Em seguida, \mathbf{X}_{int} é projetado no modelo PCA do espaço interferente para obter os correspondentes valores de escores conforme a equação 52.

$$\mathbf{T}_{\text{c_ctr}} = \mathbf{X}_{\text{int}}^T\mathbf{P}(\mathbf{P}^T\mathbf{P})^{-1} \quad \text{Equação 52}$$

onde \mathbf{T}_{c_ctr} é a matriz escore com dimensão $n_{ctr} \times A$ em que A é o número de PCs escolhidos para o modelo PCA.

A distância⁵¹ das amostras ao centro do eixo das PCs é calculada conforme a equação 53.

$$d_{_ctr,i} = (\mathbf{t}_{_ctr, i} - \overline{\mathbf{t}_{_ctr}})^T \mathbf{S}^{-1} (\mathbf{t}_{_ctr, i} - \overline{\mathbf{t}_{_ctr}}) \quad \text{Equação 53}$$

onde $d_{_ctr,i}$ é a distância dos escores ao centro dos eixos formados pelas primeiras PCs; $\mathbf{t}_{_ctr, i}$ é o vetor escore com dimensão $1 \times A$; $\overline{\mathbf{t}_{_ctr, i}}$ é o escore médio para cada PC e \mathbf{S} é a matriz de covariância centrada na média dos escores com dimensão $A \times A$ que é calculada conforme a equação 54.

$$\mathbf{S} = \frac{\mathbf{T}_{_ctr}^T \mathbf{T}_{_ctr}}{n_{ctr} - 1} \quad \text{Equação 54}$$

Portanto, o limite com 95 % e 99 % de confiança para a carta interferente são calculados conforme a equação 55.

$$D_{limite,\alpha} = F_{\alpha(A, n-A)} \left[\frac{A(n^2 - n)}{n(n-A)} \right] \quad \text{Equação 55}$$

onde F_{α} é o valor da distribuição F com nível de confiança α desejado e os índices A e $(n - A)$ refere-se aos números de graus de liberdade.

A validação dessa carta interferente é realizada de forma similar a validação da carta NAS. Foi calculado as distâncias das novas amostras ao centro do modelo PCA, conforme demonstrado nas equações 56, 57 e 58.

$$\mathbf{x}_{int_novo} = \mathbf{P}\mathbf{P}^T \mathbf{x}_{novo}^T \quad \text{Equação 56}$$

$$\mathbf{t}_{novo} = \mathbf{x}_{int_novo}^T \mathbf{P}(\mathbf{P}^T \mathbf{P})^{-1} \quad \text{Equação 57}$$

$$d_{novo, i} = (\mathbf{t}_{novo, i} - \overline{\mathbf{t}_{novo}})^T \mathbf{S}^{-1} (\mathbf{t}_{novo, i} - \overline{\mathbf{t}_{novo}}) \quad \text{Equação 58}$$

Os conjuntos utilizados para validar também foram o outro conjunto de amostra sob controle e o conjunto de amostras fora de controle. No caso, o termo \mathbf{x}_{novo} foi substituído pela matriz \mathbf{X}_{v_ctr} e \mathbf{X}_{v_fora} , respectivamente, e foram plotados na carta.

2.3.2.2.3 Carta de Controle Resíduo

A Figura 18 nos mostra uma carta de controle resíduo. Como já mencionado, a carta de controle resíduo baseia-se na parte do sinal que não foi modelada na carta NAS e Interferente. Ela leva em consideração também o limite estatístico Q.⁶⁰

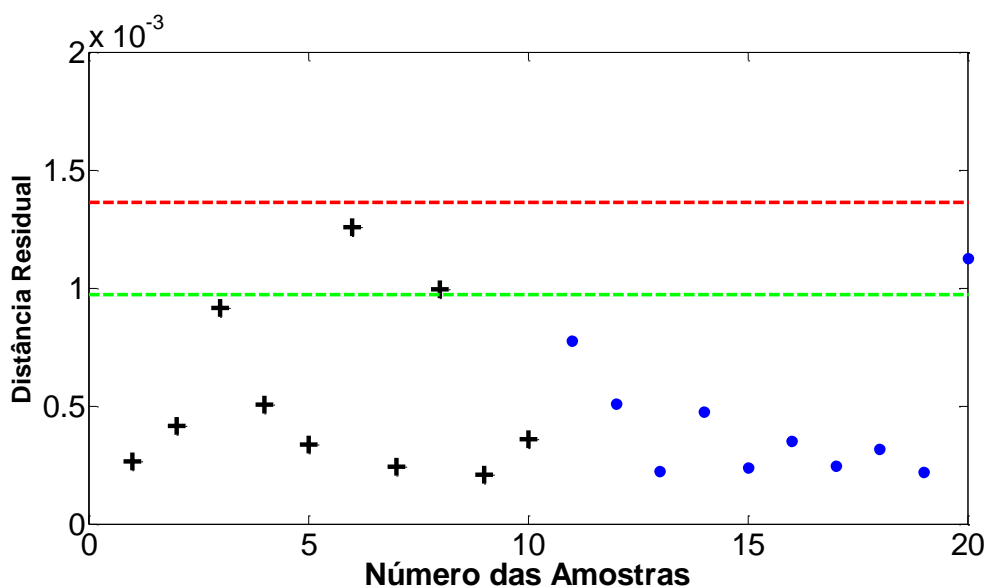


Figura 18: Representação da Carta de Controle Resíduo para (+) as amostras de calibração, (●) amostras de validação; (—) Limite de Confiança de 95 %; (—) Limite de Confiança de 99 %.

Portanto, para o cálculo do resíduo é necessário primeiramente o cálculo da matriz NAS e da matriz interferente conforme as equações 46 e 51, respectivamente. Em seguida, pode-se calcular a matriz resíduo conforme a equação 59.

$$\mathbf{X}_{\text{res}} = \mathbf{X}_{\text{c_ctr}} - \mathbf{X}_{\text{c_ctr}}^* - \mathbf{X}_{\text{int}} \quad \text{Equação 59}$$

Segundo Jackson e Muldholkar⁶⁰, para definir os limites estatísticos, primeiro deve-se calcular o resíduo $\mathbf{Q}_{\text{c_ctr}}$ conforme a equação 60. A diagonal

da matriz \mathbf{Q}_{c_ctr} é que irá conter os valores Q-estatístico que definem o limite que é mostrado na Figura 18.

$$\mathbf{Q}_{c_ctr} = \mathbf{X}_{res}\mathbf{X}_{res}^T \quad \text{Equação 60}$$

onde \mathbf{Q}_{c_ctr} é uma matriz com dimensão $(n \times n)$.

O limite de confiança Q_α para a carta resíduo é calculado conforme as equações 61, 62 e 63.

$$Q_\alpha = \theta_1 \left[\frac{c_\alpha \sqrt{2\theta_2 h_0^2}}{\theta_1} + \frac{\theta_2 h_0 (h_0 - 1)}{\theta_1^2} \right]^{\frac{1}{h_0}} \quad \text{Equação 61}$$

onde “ c_α ” é o desvio-padrão normal; onde θ_i é calculado conforme a equação 62.

$$\theta_i = \sum_{j=A+1}^{A_{total}} \lambda_j^i \quad i = 1, 2 \text{ e } 3 \quad \text{Equação 62}$$

onde A corresponde ao número de PCs retidos no modelo, A_{total} corresponde ao número total de PCs (ou número total de amostras) e λ são os autovalores da matriz de covariância de \mathbf{X}_{c_ctr} .

$$h_0 = 1 - \left(\frac{2\theta_1\theta_3}{3\theta_2^2} \right) \quad \text{Equação 63}$$

A validação dessa carta segue o procedimento das anteriores. Também foi realizada através das equações para novas amostras, conforme demonstrado nas equações 64, 65 e 66.

$$\mathbf{X}_{novo}^{*T} = \mathbf{b}_k (\mathbf{b}_k^T \mathbf{b}_k)^{-1} \mathbf{b}_k^T \mathbf{X}_{novo}^T \quad \text{Equação 64}$$

$$\mathbf{X}_{res,novo} = \mathbf{X}_{novo} - \mathbf{X}_{novo}^* - \mathbf{X}_{int, novo} \quad \text{Equação 65}$$

$$\mathbf{Q}_{novo} = \mathbf{X}_{res,novo} \mathbf{X}_{res,novo}^T \quad \text{Equação 66}$$

Como nas cartas anteriores, os conjuntos utilizados para validar também foram o outro conjunto de amostra sob controle e o conjunto de amostras fora de controle. No caso, o termo \mathbf{X}_{novo} foi substituído pela matriz \mathbf{X}_{v_ctr} e \mathbf{X}_{v_fora} , respectivamente, e foram plotados na carta.

CAPÍTULO 3
Parte Experimental

3. PARTE EXPERIMENTAL

Neste trabalho, foram estudados os óleos lubrificantes de motor. A primeira etapa consistiu na realização dos ensaios de caracterização da qualidade dos óleos lubrificantes automotivos.

Os ensaios realizados foram a viscosidade dinâmica pelo CCS, a viscosidade cinemática a 40 °C e 100 °C, o índice de viscosidade, a determinação de alguns elementos (Ca, Mg, P e Zn) e o infravermelho.

A seguir serão descritos o conjunto de amostragem, os ensaios e a análise de dados realizados.

3.1 CONJUNTO DE AMOSTRAGEM

Neste trabalho, utilizaram-se amostras de óleos lubrificantes de motor obtidos pelo Programa de Monitoramento de Lubrificantes da Agência Nacional do Petróleo (ANP). As amostras foram coletadas de maneira aleatória em diversos postos de revenda de todo o país, tais como: postos revendedores, supermercados, lojas de autopeças, oficinas mecânicas, concessionárias de veículos, distribuidores e atacadistas.

Na construção dos modelos PLS e das cartas controle, foram utilizadas amostras de diversos produtores nacionais. As amostras também possuíam diferentes níveis de desempenho e viscosidades, conforme demonstrado nas Tabelas 9, 10 e 11.

A Tabela 9 apresenta o quantitativo de amostras para cada nível de desempenho API e qual o tipo de motor que o óleo atende (conforme mencionado no Capítulo 2.1.3). As amostras com nível de desempenho API TC são destinadas ao uso em motores gasolina 2 tempos. As amostras denominadas "N.I" são aquelas em que o nível de desempenho não foi explicitado no rótulo.

Tabela 9: Número de amostras e tipo de motor para cada nível de desempenho API.

Nível de Desempenho API	Tipo de Motor	Número de Amostras
CF	Diesel	140
CF-2	Diesel	5
CF-4	Diesel	9
CG-4	Diesel	19
CH-4	Diesel	2
CI-4	Diesel	14
SF	Otto	362
SG	Otto	11
SJ	Otto	103
SL	Otto	125
SM	Otto	62
TC	Otto	21
MULTIUSO	Otto e Diesel	207
N.I.	-	5

Já a Figura 19 nos apresenta a percentagem de amostras para cada nível de desempenho. Como pode ser observado na Figura 19, as amostras de óleos lubrificantes “Multiuso”, destinadas ao uso em motores de ciclo Otto e ciclo Diesel, representam 19,1 % das amostras coletadas. Dentre essas, o nível de desempenho mais representativo foi o SL/CF com 46,4 % (não mostrado na Figura 19).

Os óleos para motor de ciclo Otto (SF, SG, SJ, SM e TC) e os óleos para motores de ciclo Diesel (CF, CF-2, CF-4, CG-4, CH-4 e CI-4) representam, respectivamente, 63,0 % e 17,4 % das amostras.

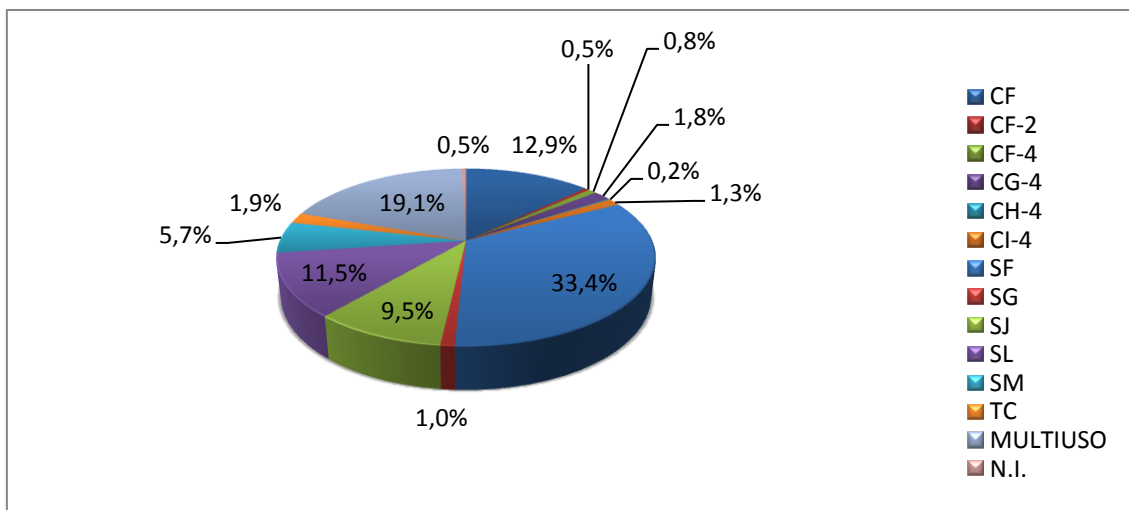


Figura 19: Representação em percentagem de cada nível de desempenho API.

A Tabela 10 apresenta o grupo e o quantitativo de amostras para cada grau de viscosidade conforme a norma SAE J 300.

Tabela 10: Grupo e número de amostras para cada Grau de Viscosidade SAE.

Viscosidade	Grupo	Número de amostras
20	Monoviscoso	7
30	Monoviscoso	17
40	Monoviscoso	308
50	Monoviscoso	43
0W40	Multiviscoso	2
5W30	Multiviscoso	24
5W40	Multiviscoso	16
10W30	Multiviscoso	6
10W40	Multiviscoso	36
15W40	Multiviscoso	180
15W50	Multiviscoso	18
20W40	Multiviscoso	54
20W50	Multiviscoso	318
25W40	Multiviscoso	4
25W50	Multiviscoso	25
25W60	Multiviscoso	27

A Figura 20 nos apresenta a porcentagem de amostras para cada Grau de Viscosidade SAE.

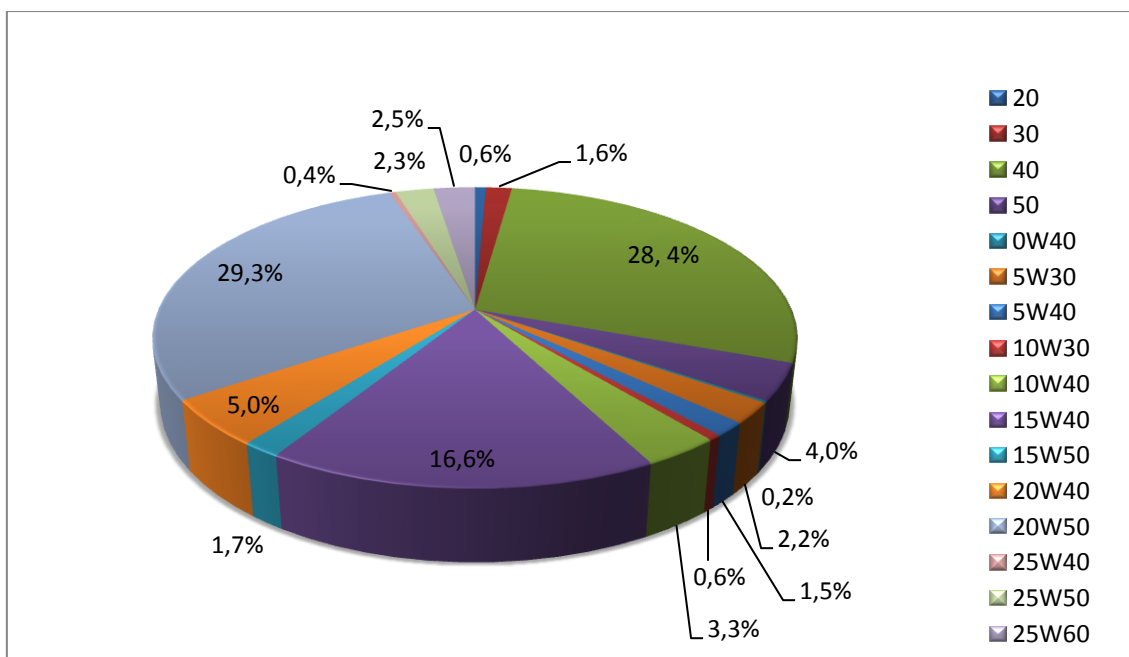


Figura 20: Representação em porcentagem de cada Grau de Viscosidade SAE.

Conforme a Figura 20, as amostras de grau SAE 20W50 (29,3 %) predominaram no grupo dos óleos multiviscosos e as de grau SAE 40 (28,4 %), no grupo dos monoviscosos.

A Tabela 11 nos fornece o quantitativo de amostras para cada produtor. Foram utilizadas na construção do modelo PLS e das cartas de controle amostras de óleo de 81 produtores diferentes.

Tabela 11: Número de Amostras para Produtor.

Produtor	Nº de Amostras	Produtor	Nº de Amostras	Produtor	Nº de Amostras
A	4	AB	2	BC	1
B	1	AC	133	BD	2
C	1	AD	1	BE	4
D	1	AE	6	BF	4
E	4	AF	6	BG	4
F	41	AG	5	BH	17
G	76	AH	1	BI	3
H	74	AI	2	BJ	1
I	14	AJ	20	BK	13
J	2	AK	7	BL	18
K	10	AL	8	BM	4
L	22	AM	1	BN	1
M	3	AN	11	BO	3
N	19	AO	1	BP	1
O	11	AP	2	BQ	1
P	1	AQ	2	BR	84
Q	8	AR	7	BS	15
R	35	AS	2	BT	7
S	1	AT	5	BU	6
T	8	AU	5	BV	1
U	5	AV	3	BW	1
V	1	AW	2	BX	1
W	9	AX	11	BY	34
X	3	AY	6	BZ	10
Y	2	AZ	2	CA	4
Z	3	BA	144	CB	3
AA	33	BB	52	CC	3

3.2 ENSAIOS FÍSICO-QUÍMICOS

Todas as análises foram realizadas no Laboratório do Centro de Pesquisas e Análises Tecnológicas (CPT) da ANP. Os ensaios realizados nas amostras estão listados abaixo, e todos foram baseados em normas ABNT NBR ou ASTM.

3.2.1 Viscosidade Dinâmica

A viscosidade dinâmica, como já mencionada, é mais comumente determinada através de viscosímetros rotativos do tipo Simulador de Partida a Frio (CCS, do inglês, *Cold Cranking Simulator*). Os procedimentos utilizados nesse ensaio foram baseados no método descrito pela norma ASTM D5293.⁶¹

O método mede viscosidades entre 500 e 200000 cP a uma temperatura de operação entre 0 °C e -40 °C. A temperatura de operação é definida de acordo com a Tabela 5 (seção 2.1.3). Ela não deve variar mais do que 0,05 °C durante a medição.

O equipamento utilizado para esse ensaio foi o viscosímetro CCS automático Série 2100 da marca Cannon. Esse equipamento requer pelo menos 60 mL de amostra para cada medida de viscosidade. A amostra é succionada para dentro da câmara resfriada. Em seguida, ela se acomodará no pequeno espaço entre a pá giratória e a parede da câmara. A resistência ao escoamento imposta pelo óleo é comparado a resistência do óleo padrão utilizado na construção das curvas de calibração.

É importante salientar que só pode ser determinada a viscosidade dinâmica das amostras do grupo “multiviscoso”, definido na Tabela 10.

O tempo médio de execução do ensaio é de aproximadamente 15 minutos.

3.2.2 Viscosidade Cinemática

A viscosidade cinemática, também já mencionada, é determinada pelo método descrito pela norma ABNT NBR 10441.⁶² Determina-se o tempo, em segundos, para que um volume fixo de óleo escoe por gravidade pelo capilar calibrado de um viscosímetro, a uma temperatura controlada. A viscosidade será o produto do tempo de escoamento pela constante do capilar usado no viscosímetro.

O equipamento usado para esse ensaio foi o viscosímetro automático Herzog HVU490. Esse equipamento requer pelo menos 40 mL de amostra para cada medida de viscosidade. Como solvente de limpeza, utilizou-se isooctano, e como solvente de secagem, acetona, conforme recomendado pela norma. O tempo médio de execução do ensaio é de aproximadamente 45 minutos.

A temperatura do banho deve ser controlada, não podendo variar mais do que 0,02 °C. Para escolha do capilar adequado deve-se observar o tempo de escoamento da amostra. Deve ficar entre a faixa de 200 s e 1000 s. A variação entre as duas medidas deve ser menor que 0,3 %, sendo o resultado da viscosidade cinemática a média das medidas.⁶²

Realiza-se o procedimento nas temperaturas de 100 °C e 40 °C. O resultado obtido a 100 °C é utilizado para classificar o óleo conforme a norma SAE 300 J e a medida a 40 °C para que se possa determinar o índice de viscosidade da amostra.

3.2.3 Índice de Viscosidade

Para este ensaio utilizou-se os procedimentos descritos na norma ABNT NBR 14358.⁶³

O índice de viscosidade (IV) mede a variação da viscosidade com a temperatura. Quanto maior o IV, menor será a variação de viscosidade do óleo lubrificante, quando submetido a diferentes valores de temperatura.¹ Parte-se de dois padrões de óleos crus da Pensilvânia e do Golfo do México. Conforme a norma, o método de determinação envolve dois procedimentos diferentes, o procedimento A utilizado para produtos cujo IV possui valores iguais ou inferiores a 100, e o procedimento B utilizado para produtos com valores superiores a 100.

Procedimento A – produtos com IV menor ou igual a 100:

$$I.V.= [(L - U)/(L - H)]*100 \quad \text{Equação 67}$$

onde os valores de H e L são tabelados pela norma e o valor de U é a viscosidade da amostra a 40 °C.

Procedimento B – produtos com IV maior ou igual a 100.

$$I.V = \{[(\text{antilog } N) - 1] / 0,00715\} + 100 \quad \text{Equação 68}$$

onde N é definido conforme a equação 3.

$$N = (\log H - \log U) / \log Y \quad \text{Equação 69}$$

onde H é tabelado, U é a viscosidade cinemática da amostra a 40 °C e Y é a viscosidade cinemática da amostra a 100 °C.

O método somente é aplicável a produtos que tenham viscosidade cinemática entre 2 e 70 mm²/s a 100 °C.⁶³

O IV deve ser reportado como um número inteiro, ou seja, resultados decimais devem ser arredondados para o número inteiro mais próximo.

3.2.4 Determinação de Elementos

O ensaio de determinação de elementos em óleos lubrificantes objetiva quantificar os elementos Ca, Mg, P e Zn que se encontram nos aditivos incorporados à formulação dos óleos. Os níveis de quantidade desses elementos refletem a quantidade dos aditivos incorporados ao óleo lubrificante.¹³ Os métodos mais usados para a determinação desses elementos são descritos nas normas ABNT NBR 14066⁶⁴ e ABNT NBR 14786⁶⁵, que empregam a espectrometria de absorção atômica (FAAS) e a espectrometria de emissão atômica de plasma indutivamente acoplado (ICP-AES), respectivamente. Nesse trabalho, utilizaram-se os métodos descritos pela norma ABNT NBR 14786.

Nessa técnica, uma alíquota de 0,0500 g da amostra é pesada e completada com óleo básico (isento dos elementos a serem determinados) até 0,3500 g. Em seguida, dilui-se essa massa com 25 mL de uma solução de 1,8 ppm m/m de berílio em querosene. O berílio atua como padrão interno. Os padrões de calibração são preparados da mesma forma. As soluções são introduzidas no espectrômetro e as concentrações dos elementos na amostra são determinadas comparando-se as intensidades da emissão dos elementos na amostra com as intensidades de emissão determinada com os padrões de calibração, aplicando-se a correção apropriada do padrão interno.

O equipamento utilizado foi espectrômetro Thermo Scientific Série iCAP 6000 e o tempo de execução médio da análise é de 18 minutos por amostra.

3.2.5 Infravermelho

As análises foram realizadas na região do infravermelho médio (4000 a 400 cm^{-1}). Os espectros foram obtidos utilizando um interferômetro Thermo Nicolet IS10 utilizando a técnica de reflexão total atenuada (HATR, do inglês,

Horizontal Attenuated Total Reflectance). O detector utilizado foi de KBr DTGS e a célula de ZnSe 45°, em uma média de 16 scan e uma resolução de 0,52 cm^{-1} . O ar foi usado como referência.

Para obter o espectro, um volume suficiente para cobrir o cristal de ATR foi utilizado. Como solvente de limpeza, utilizou-se heptano, e como solvente de secagem, acetona.

3.3 ANÁLISE DE DADOS

Após esses ensaios, utilizaram-se os métodos estatísticos para construção dos modelos de PLS e Cartas de Controle com o objetivo de determinar simultaneamente os principais parâmetros de qualidade de óleos lubrificantes através da espectroscopia no infravermelho.

O modelo PLS foi construído utilizando o *Quant2* incluído no programa OPUS®. Foi utilizado como pré-processamento dos dados a primeira derivada e a normalização de vetor, uma vez que tal procedimento acarretou em uma melhora nos parâmetros estatísticos do modelo. O número de variáveis latentes foi determinado como sendo o que correspondia ao menor valor de RMSECV em todos os modelos construídos.

Já o modelo para Cartas de Controle foi construído utilizando o programa *PLS-ToolBox 5.2* para MATLAB 7.8.0. (MathWorks). Nesse caso, foi utilizado como pré-processamento dos dados apenas a normalização de vetor.

CAPÍTULO 4
Resultados e Discussão

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DETERMINAÇÃO DO IV EM ÓLEOS LUBRIFICANTES DE MOTOR POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO E PLS

Conforme já mencionado, foi utilizado o *Quant2* incluído no programa OPUS® na construção dos modelos. O primeiro modelo, denominado de Método Total, foi construído com as amostras de todos os produtores ou marcas que foram coletadas pelo programa de monitoramento da ANP entre fevereiro e dezembro de 2010, totalizando um conjunto de 1085 amostras. Já o segundo modelo, denominado de Método Produtor, foi construído utilizando apenas amostras dos produtores que pertencem ao Sindicato Nacional das Empresas Distribuidoras de Combustíveis e de Lubrificantes (SINDICOM), ou seja, apenas amostras dos produtores que representam em torno de 80 % do mercado de lubrificantes, totalizando um conjunto de 735 amostras. As amostras constituintes desse conjunto apresentaram um baixo índice de não conformidade para os parâmetros avaliados. Logo, o objetivo da construção desses dois modelos foi avaliar o impacto desse índice nos resultados obtidos pelos métodos.

A Figura 21 apresenta os espectros FT-MIR obtidos de todas as 1085 amostras coletadas.

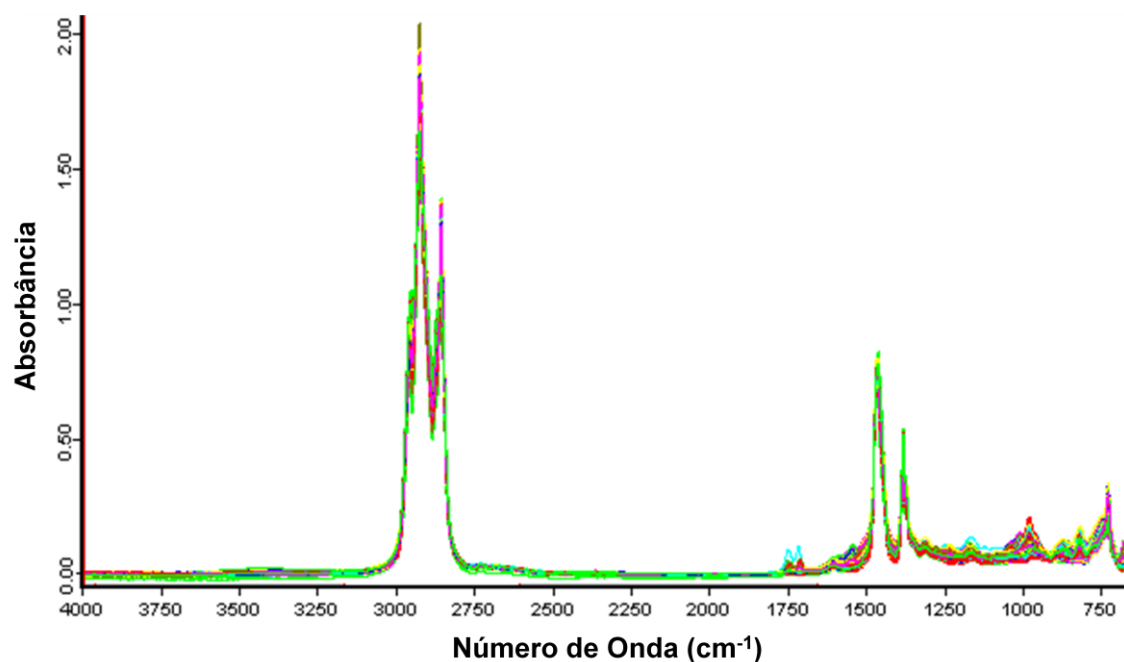


Figura 21: Espectros FT-MIR das 1085 amostras de óleos lubrificantes de motor utilizadas na construção dos modelos.

As amostras foram divididas aleatoriamente em conjunto de calibração e conjunto de teste, na proporção de 2:1. Logo, para o Método Total, o conjunto de calibração foi constituído por 723 amostras e o conjunto de teste por 362 amostras. Para o Método Produtor, o conjunto de calibração foi composto por 490 amostras e o conjunto teste por 245 amostras.

Foram construídos e testados modelos de calibração utilizando todo o espectro, diferentes faixas espectrais e diferentes número de variáveis latentes (VL). Para a construção do modelo de calibração foram utilizados os espectros das amostras de calibração, e para a validação foi estimado o índice de viscosidade de cada uma das amostras do conjunto teste.

Ao mesmo tempo em que o intervalo espectral foi selecionado, procedeu-se a escolha do melhor pré-processamento a ser utilizado em cada um dos métodos. Essas escolhas foram realizadas através da construção de modelos PLS pelo método de otimização *Quant2* do programa OPUS®. Através dessa ferramenta, foi possível dividir o espectro em regiões e testar essas regiões com vários pré-processamentos (e combinações desses) fornecendo, ao final,

uma lista com as possibilidades testadas em função do RMSECV. O resultado escolhido foi aquele em que se obteve o menor RMSECV.

Dessa forma foram selecionados a combinação de dois pré-processamentos e duas faixas espectrais para cada um dos modelos. Os pré-processamentos selecionados foram a primeira derivada mais a normalização de vetor para ambos os métodos pois foram os pré-processamentos que mais destacaram as diferenças espectrais entre as amostras. Quanto aos intervalos espectrais selecionados, para o Método Total, a primeira região foi entre 3162,3 e 2603,5 cm^{-1} e a segunda entre 1766,5 e 929,1 cm^{-1} . Já para o Método Produtor, a primeira foi entre 3330,1 e 1319,1 cm^{-1} e a segunda entre 985,0 e 649,9 cm^{-1} . As Figuras 22 e 23 mostram os espectros das amostras de calibração após a aplicação da primeira derivada e a normalização de vetor, destacando na Figura 22 as duas regiões selecionadas para a construção do Método Total e na Figura 23 as duas regiões selecionadas para o Método Produtor.

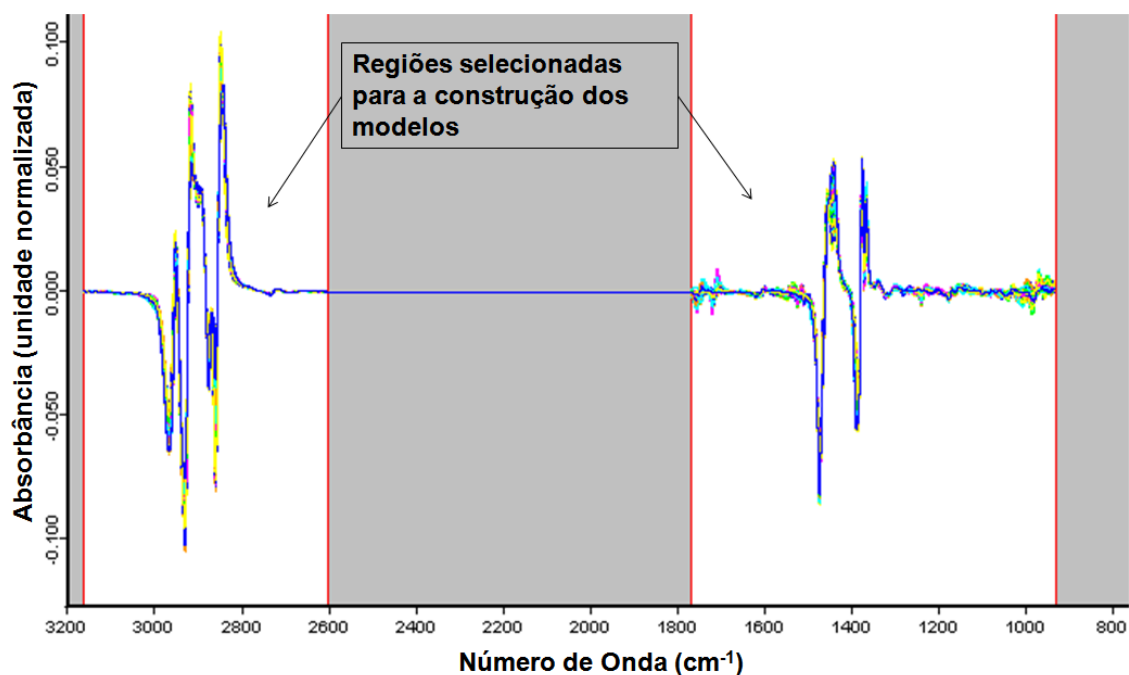


Figura 22: Primeira derivada e normalização de vetor dos espectros FT-MIR das amostras de calibração do Método Total, destacando-se as regiões espectrais selecionadas.

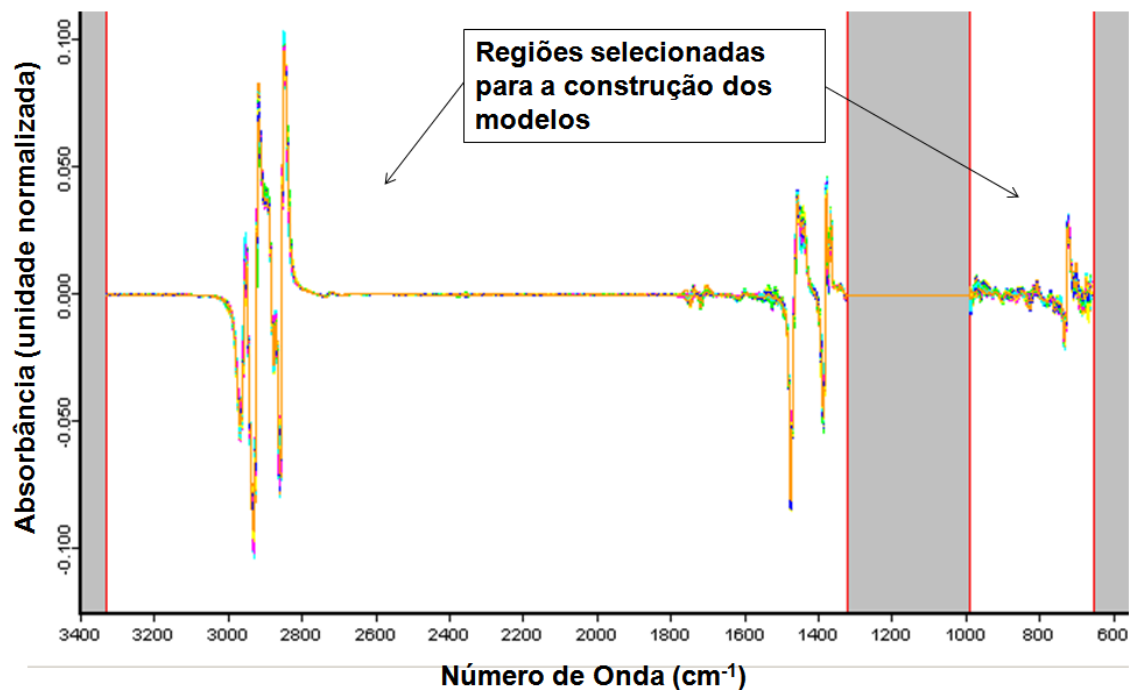


Figura 23: Primeira derivada e normalização de vetor dos espectros FT-MIR das amostras de calibração do Método Produtor, destacando-se as regiões espectrais selecionadas.

A escolha do melhor número de VL utilizado nos dois métodos PLS foi baseada na menor raiz quadrada do erro médio quadrático de validação cruzada (RMSECV), procedimento descrito na seção 2.3.1.1. Nessa dissertação, foi usada a validação do tipo blocos contínuos deixando de fora blocos com 10 amostras de cada vez. Na Figura 24, são mostrados os gráficos do RMSECV contra a dimensionalidade do Método Total e do Método Produtor. Percebe-se que o patamar do RMSECV exibido para o Método Total é atingido quando se utiliza um número de variáveis latentes igual a 8, ou seja, a capacidade de previsão do método não é melhorada com a utilização de número de variáveis latentes maiores que 8. Além disso, com dimensão maior que 8, os dados poderão sofrer sobre-ajuste (“*overfit*”). Assim, o melhor modelo foi atingido com 8 VL. Já para o Método Produtor, o patamar do RMSECV é atingido quando se utiliza um número de variáveis latentes igual a 6.

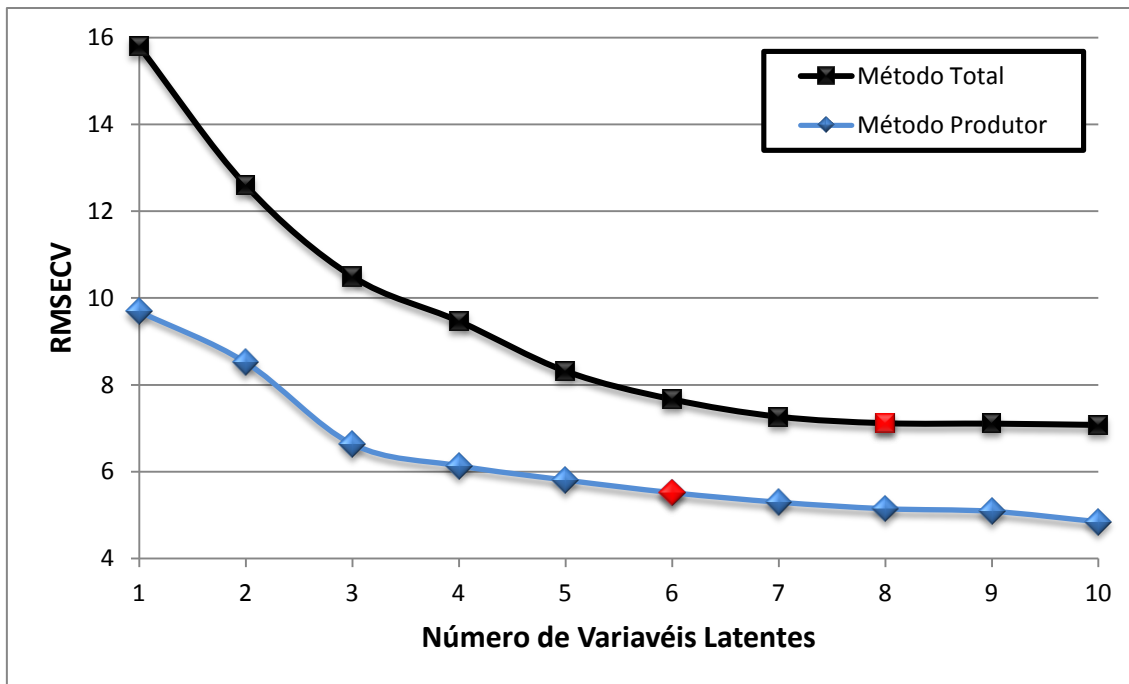


Figura 24: Gráfico dos resultados obtidos pelo método de validação cruzada utilizado na escolha do melhor número de variáveis latentes da Rodada 1 tanto do Método Total como do Método Produtor. Em vermelho, o número de VL escolhido para método.

A seguir, será apresentado os critérios para detecção e exclusão de *outliers* adotado e a validação e as figuras de mérito obtidas para cada um dos modelos.

4.1.1 Modelo de Regressão PLS para Determinação do IV – Método Total

Como descrito anteriormente, os conjuntos de calibração e validação apresentavam, inicialmente, 723 e 362 amostras, respectivamente. Contudo, de acordo com o método de identificação de amostras anômalas, descrito na seção 2.3.1.2, 54 amostras de calibração e 22 de validação foram descartadas, por apresentarem *leverage*, resíduo espectral e/ou resíduo em *y* superiores ao limites estipulados na seção mencionada.

Para tanto, foram realizadas 4 rodadas até a otimização do conjunto de calibração e mais 2 rodadas até que o conjunto de teste também estivesse otimizado. A Tabela 12 apresenta a quantidade, por critério, de *outliers* identificados e excluídos em cada rodada, bem como o número de variáveis latentes utilizado, o RMSEC, o RMSECV e o RMSEP obtidos.

A Figura 25 refere-se ao gráfico do resíduo espectral *versus* o *leverage* usado para identificar e excluir os *outliers* por esses critérios. Essa Figura é baseada no conjunto de calibração da Rodada 1 de otimização, onde o número de amostras ainda era igual a 723 amostras. Nesse caso, o *leverage* crítico para retirada da amostra do conjunto de calibração era de 0,035. Porém, o grande número de amostras do conjunto de calibração determinou o valor de *leverage* crítico muito pequeno, e muitas amostras seriam excluídas por esse critério. Por isso, optou-se por excluir apenas as amostras que apresentavam um valor de *leverage* muito acima das demais (*leverage* crítico acima de 0,10). Para resíduo espectral, foram excluídas apenas as amostras indicadas pelo programa OPUS®. Esses mesmos procedimentos foram aplicados a todas as outras rodadas de otimização.

Tabela 12: Erros médios quadráticos, número de Variáveis Latentes e número de *outliers* identificados no Método Total com cada um dos critérios utilizados.

	RMSECV/ RMSEP	RMSEC	VL	Critérios para exclusão de <i>outliers</i>			
				<i>Leverage</i>	Resíduo em Y	Resíduo espectral	Total
Rodada 1 (CAL-CV)	12,4	10,2	8	5	15	6	19
Rodada 2 (CAL-CV)	8,4	7,9	7	2	20	4	23
Rodada 3 (CAL-CV)	7,2	6,8	8	2	11	0	12
Rodada 4 (CAL-CV- opt)	6,8	6,4	8	0	0	0	0
Rodada 5 (VAL)	10,8	6,4	8	3	20	2	22
Rodada 6 (VAL - opt)	7,1	6,4	8	0	0	0	0

Nota: Na coluna RMSECV/ RMSEP, os valores apresentados da Rodada 1 a 4 referem-se ao RMSECV e da Rodada 5 e 6 ao RMSEP.

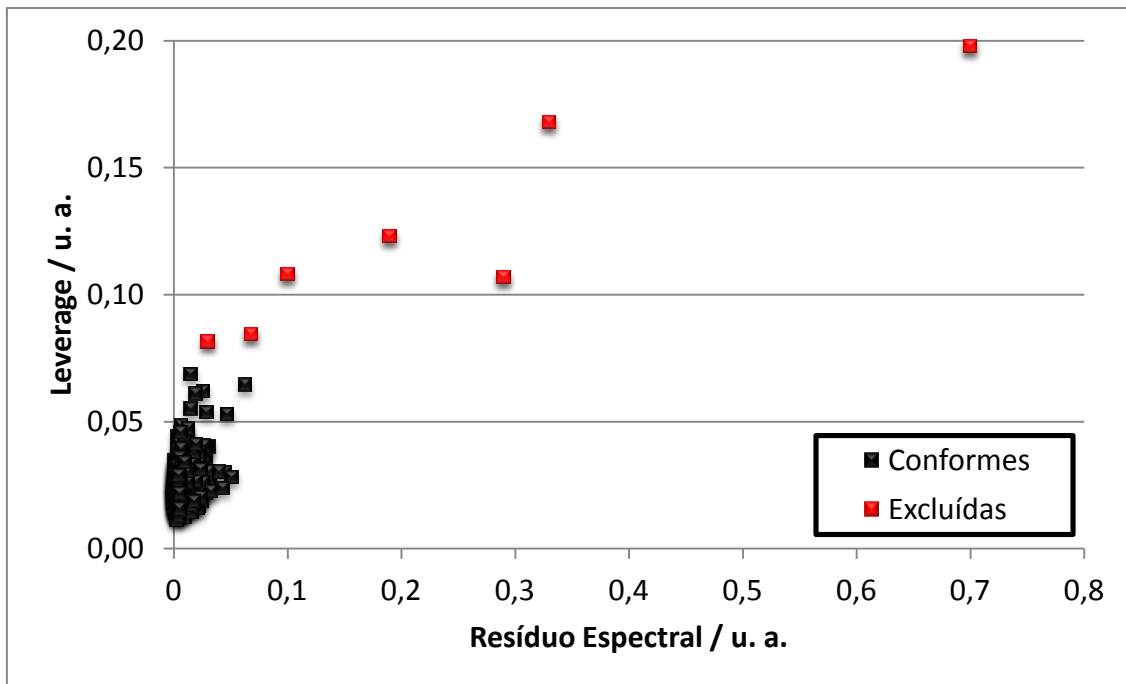


Figura 25: Gráfico dos valores de resíduo espectral *versus* os valores de *leverage* obtidos para o conjunto de calibração da Rodada 1 do Método Total.

Já a identificação e exclusão dos *outliers* pelo critério do resíduo em **y** foi realizada através da análise do gráfico dos valores de referência obtidos pelo método padrão *versus* o erro absoluto de cada amostra obtido pela previsão do modelo PLS apresentado na Figura 26. Como na análise anterior, a Figura 26 refere-se ao conjunto de calibração da Rodada 1 de otimização. Como mencionado na seção 2.3.1.2, assumiu-se que os resíduos em **y** seguem uma distribuição normal. Assim, o valor da constante que multiplicou o RMSEC foi de 2,58, correspondendo a um intervalo de confiança de 99 %. Portanto, o resíduo em **y** crítico para retirada da amostra do conjunto de calibração foi de 31,9 u.a. Através desse limite, foram observadas quinze amostras com seu valor de resíduo em **y** superior ao valor crítico e, portanto, foram excluídas do modelo. Esse mesmo procedimento também foi aplicado a todas as outras rodadas de otimização.

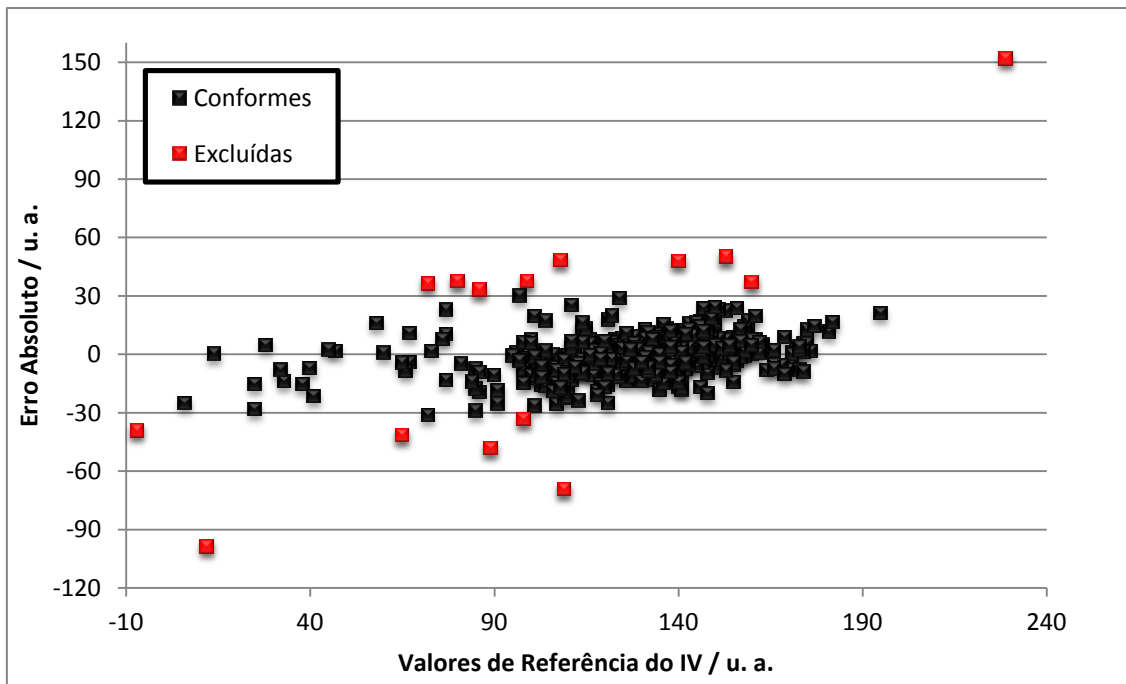


Figura 26: Gráfico do valor de referência do método padrão *versus* o erro absoluto do modelo PLS para o conjunto de calibração da Rodada 1 do Método Total.

Portanto, após a identificação e a exclusão de todos os *outliers*, o método PLS construído foi otimizado com 669 amostras de calibração e 8 variáveis latentes, e, em seguida, validado através de um conjunto de 340 amostras. Como esperado, o método PLS construído apresentou melhor desempenho que o modelo construído nos estudos iniciais, sendo observada uma redução nos valores de RMSECV de 12,4 para 6,8 u.a. entre a primeira e a quarta rodada da Tabela 12.

O ajuste do modelo foi avaliado com base no gráfico dos valores de referência *versus* os valores estimados pelo modelo PLS, mostrado na Figura 27. Os resultados apresentam uma baixa dispersão com relação ao valor esperado. Os coeficientes de correlação, os coeficientes angulares e os interceptos, tanto para a calibração como para a validação, são mostrados na Tabela 13, junto com os resultados das demais Figuras de Mérito. Nota-se que, tanto para o conjunto de calibração como para o conjunto de validação, os parâmetros citados são similares e apresentam proximidade com os valores ideais (no caso, 1, 1 e 0, respectivamente).

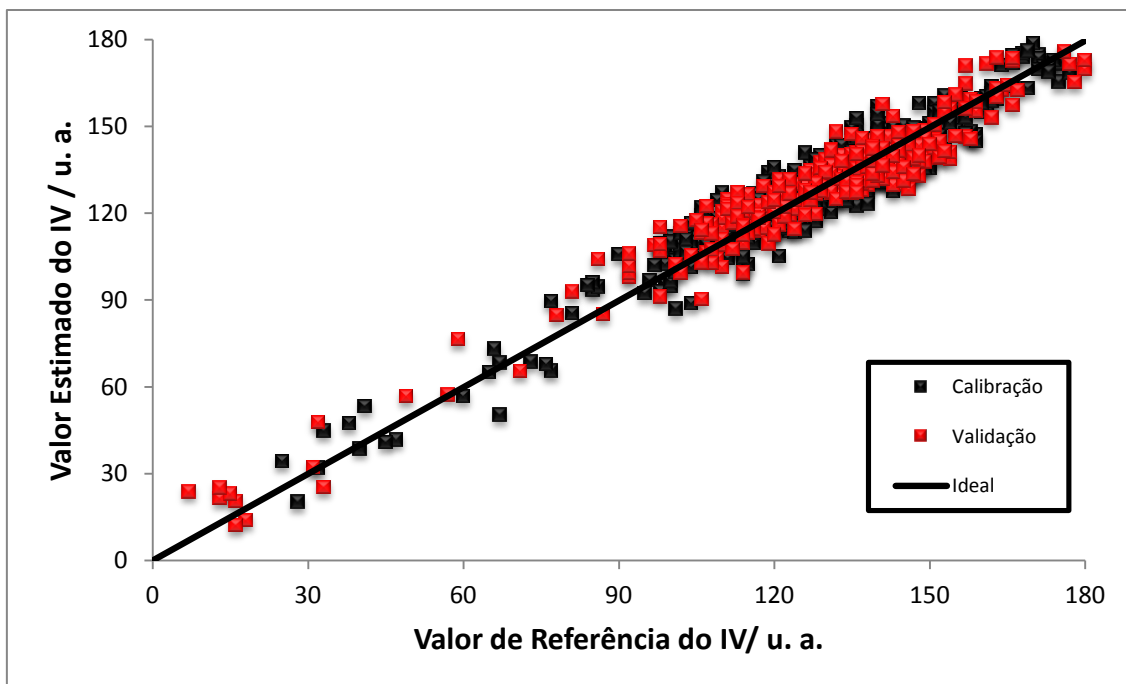


Figura 27: Gráfico dos valores de referência *versus* os valores estimados pelo modelo PLS para os conjuntos de calibração e de validação da Rodada 6 do Método Total.

Tabela 13: Resultados de Figuras de Mérito para o Método Total.

FIGURAS DE MÉRITO			RODADA 6 DO MÉTODO TOTAL
AJUSTE	COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO	CALIBRAÇÃO	0,955
		VALIDAÇÃO	0,966
	COEFICIENTE ANGULAR	CALIBRAÇÃO	0,911
		VALIDAÇÃO	0,901
	INTERCEPTO	CALIBRAÇÃO	11,49
		VALIDAÇÃO	12,76
TESTE P/ ERRO SISTEMÁTICO	TESTE T-PAREADO	T CALCULADO	0,17
		T TABELADO	1,96
EXATIDÃO	RMSEP		7,1
	RMSECV		6,8
	RMSEC		6,4
	REP	CALIBRAÇÃO	5,2
VALIDAÇÃO		6,2	
PRECISÃO	PRECISÃO MÉDIA		1,8
	CAPACIDADE DE DETECÇÃO		28

A existência de erros sistemáticos foi avaliada de acordo com o teste t-pareado, conforme descrito na seção 2.3.1.3. Os resultados são mostrados na

Tabela 13, onde o t_{cal} foi muito menor que o t_{tab} , indicando que a influência desse tipo de erro pode ser considerada insignificante. Esses resultados são reforçados pela avaliação da Figura 28, que apresenta a distribuição dos erros absolutos de previsão para as amostras de calibração e validação da Rodada 6 de otimização. Os erros apresentam uma distribuição aleatória, sugerindo que não há influência de erros sistemáticos no modelo.

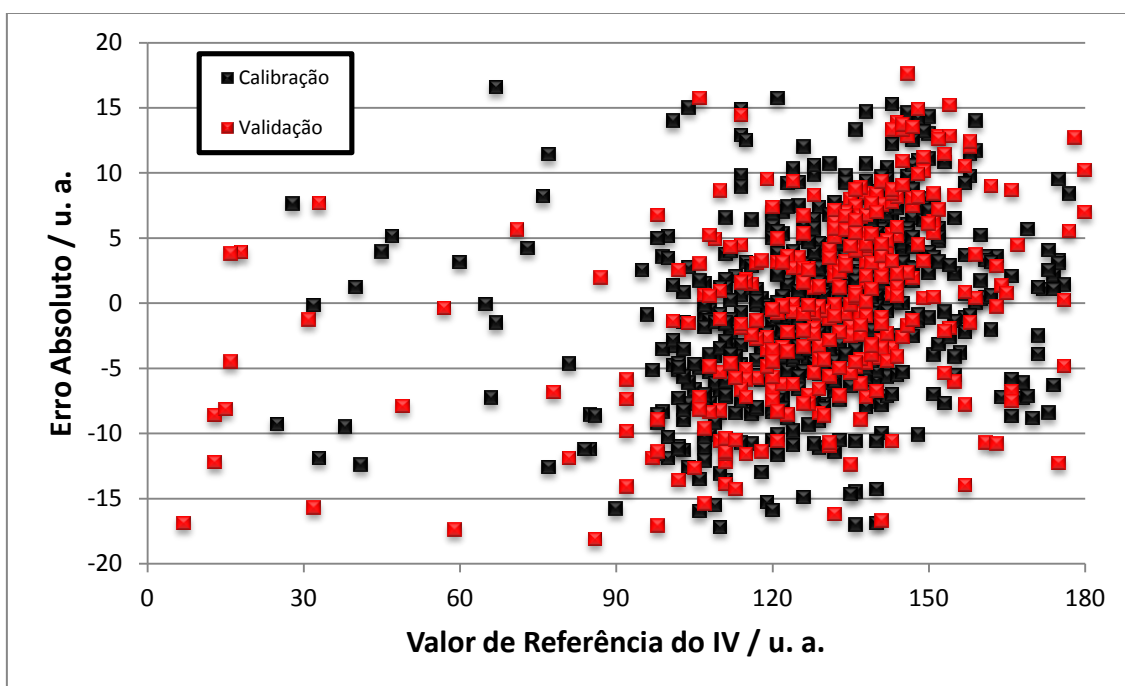


Figura 28: Gráfico do valor de referência do método padrão *versus* o erro absoluto do modelo PLS para o conjunto de calibração e de validação da Rodada 6 do Método Total.

Os indicadores de exatidão (RMSEC e RMSEP) são apresentados na Tabela 13, e através deles pode-se perceber que o modelo apresenta uma boa concordância com os valores de referência. Observa-se que o valor de RMSEP é maior que o valor de RMSEC. Contudo, através de um teste F^{42} com 99 % de confiança pode-se comprovar que a diferença observada não é significativa. Também é importante ressaltar que o método apresenta um pequeno erro relativo percentual (REP) tanto para o conjunto de calibração como para o de validação. Esses resultados só foram obtidos após a exclusão de 6 amostras do conjunto de calibração e de 11 amostras do conjunto de validação que apresentaram erro relativo absoluto maior do que 20 %. Foi observado que

essas amostras apresentavam baixos valores de IV, de modo que o erro relativo dessas amostras era significativamente elevado quando comparado às demais amostras. Se incluídas essas amostras, o REP para a etapa de calibração e validação seria de 5,9 % e 16,3 %, respectivamente.

O resultado de precisão média também é apresentado na Tabela 13 e foi calculado com base na combinação dos desvios-padrão dos valores estimados de IV pelo método PLS de oito amostras. Cada amostra foi medida 6 vezes e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 29. Para simplificar a visualização dos resultados, as amostras foram numeradas de 1 a 48, sendo que as amostras referentes ao nível 1 foram numeradas de 1 a 6, do nível 2, de 7 a 12, e assim sucessivamente até as amostras referentes ao nível 8.

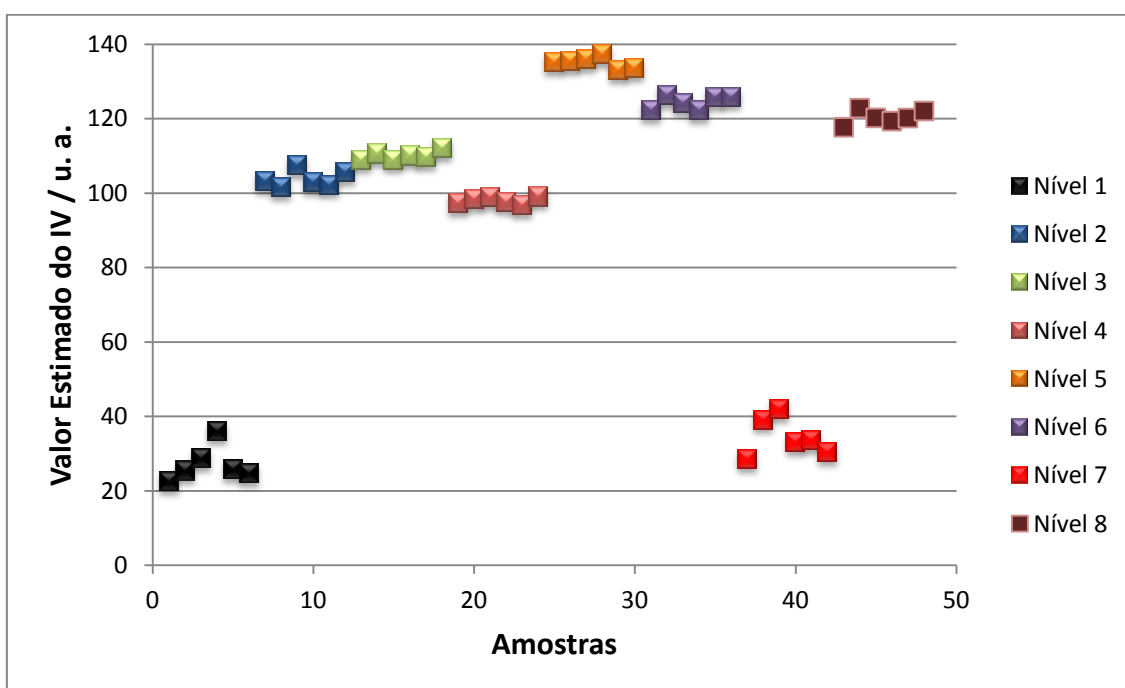


Figura 29: Resultados obtidos pelo Método Total para amostras utilizadas no cálculo da precisão média.

Antes do cálculo da precisão média, percebeu-se, através da Figura 29, que os valores estimados do IV da replicata 4 do nível 1 e das replicatas 2 e 3 do nível 7 diferiam significativamente dos valores estimados do IV das medições restantes dos níveis. Sendo assim, realizou-se o Teste de Grubbs⁴² para verificar se essas replicatas poderiam ser excluídas do nível a que pertencem. Para o nível 1, o G_{cal} da replicata 4 obteve o valor de 1,857, valor

maior que o obtido para o G_{tab} , que foi de 1,715. Já para o nível 7, o G_{cal} da replicata 2 obteve o valor de 1,543, valor também maior que o obtido para o G_{tab} , que foi de 1,481. O teste da replicata 3 não foi realizado, pois assumiu-se que o valor do G_{cal} dessa replicata também seria maior que o obtido para o G_{tab} pois seu valor estimado é maior do que o valor estimado para a replicata 2. Baseado nesses testes, concluiu-se que as replicatas deveriam ser excluídas. Atribuiu-se essas discordâncias as variações instrumentais. Em seguida, calculou-se a variância entre as replicatas restantes de cada nível. Foi necessário testar estatisticamente se as variâncias dos níveis eram iguais e poderiam ser combinadas. Por esse motivo, foi realizado o teste F para 95 % de confiança e 5 graus de liberdade entre as variâncias do nível 4 e do nível 7 (devido ao maior valor de diferença entre as variâncias), onde se concluiu que as duas variâncias eram estatisticamente iguais e poderiam ser combinadas. Como esse era o caso mais severo, assumiu-se que as variâncias dos demais níveis também eram estatisticamente iguais e poderiam ser combinadas no cálculo da precisão média. O resultado da precisão média indica que o método construído pode ser considerado preciso.

O resultado para a capacidade de detecção (CD) do modelo também é apresentada na Tabela 13. Esse resultado foi insuficiente comparado com a amplitude do método, uma vez que algumas amostras apresentaram valores de previsão menores que a CD, devendo ser excluídas do método. Contudo, deve-se destacar que a CD considera todas as fontes de erro, sendo uma estimativa que gera resultados superiores às estimativas de LD descritas na literatura.

4.1.2 Modelo de Regressão PLS Para Determinação do IV – Método Produtor

Como descrito anteriormente, para esse modelo foram usadas apenas amostras dos produtores que pertenciam ao SINDICOM. Sendo assim, os conjuntos de calibração e validação apresentaram, inicialmente, 490 e 245 amostras, respectivamente.

Assim, como foi feito no Método Total, a presença de amostras anômalas também foi averiguada durante a construção do método, seguindo o procedimento descrito na seção 2.3.1.2. Nesse caso, foram descartadas 17 amostras do conjunto de calibração e 14 do conjunto de validação. Observa-se que o número de *outliers* nas amostras de calibração é consideravelmente menor do que no Método Total, o que pode ser explicado pela maior qualidade ou controle das amostras dos produtores que pertencem ao SINDICOM.

Nesse modelo, foram realizadas 3 rodadas até a otimização do conjunto de calibração e mais 2 rodadas até a otimização do conjunto de teste, conforme demonstrado na Tabela 14. Da mesma forma que a Tabela 12 para o Método Total, a Tabela 14 apresenta a quantidade, por critério, de *outliers* identificados e excluídos em cada rodada, bem como o número de variáveis latentes utilizado, o RMSEC, o RMSECV e o RMSEP obtidos.

Tabela 14: Erros médios quadráticos, número de variáveis latentes e número de *outliers* identificados no Método Produtor com cada um dos critérios utilizados.

	RMSECV/ RMSEP	RMSEC	VL	Critérios para exclusão de <i>outliers</i>			
				Leverage	Resíduo em Y	Resíduo espectral	Total
Rodada 1 (CAL-CV)	7,5	7,0	6	4	6	3	10
Rodada 2 (CAL-CV)	6,4	6,0	6	0	7	0	7
Rodada 3 (CAL-CV- opt)	6,0	5,6	6	0	0	0	0
Rodada 4 (VAL)	7,3	5,6	6	4	13	2	14
Rodada 5 (VAL - opt)	5,5	5,6	6	0	0	0	0

Nota: Na coluna RMSECV/ RMSEP, os valores apresentados da Rodada 1 a 3 referem-se ao RMSECV e da Rodada 4 e 5 ao RMSEP.

A Figura 30 refere-se ao gráfico do resíduo espectral *versus* o *leverage* usado para identificar e excluir os *outliers* por esses critérios. Essa Figura é baseada no conjunto de calibração da Rodada 1 de otimização, onde o número de amostras ainda era igual a 490 amostras. Foram aplicados os mesmos procedimentos de identificação e exclusão de *outliers* por *leverage* e resíduo espectral utilizados no Método Total, porém, para esse modelo, o *leverage* crítico calculado foi de 0,037. Do mesmo modo que o modelo anterior, o valor de *leverage* crítico calculado foi considerado muito pequeno, e portanto, o *leverage* crítico utilizado foi 0,08.

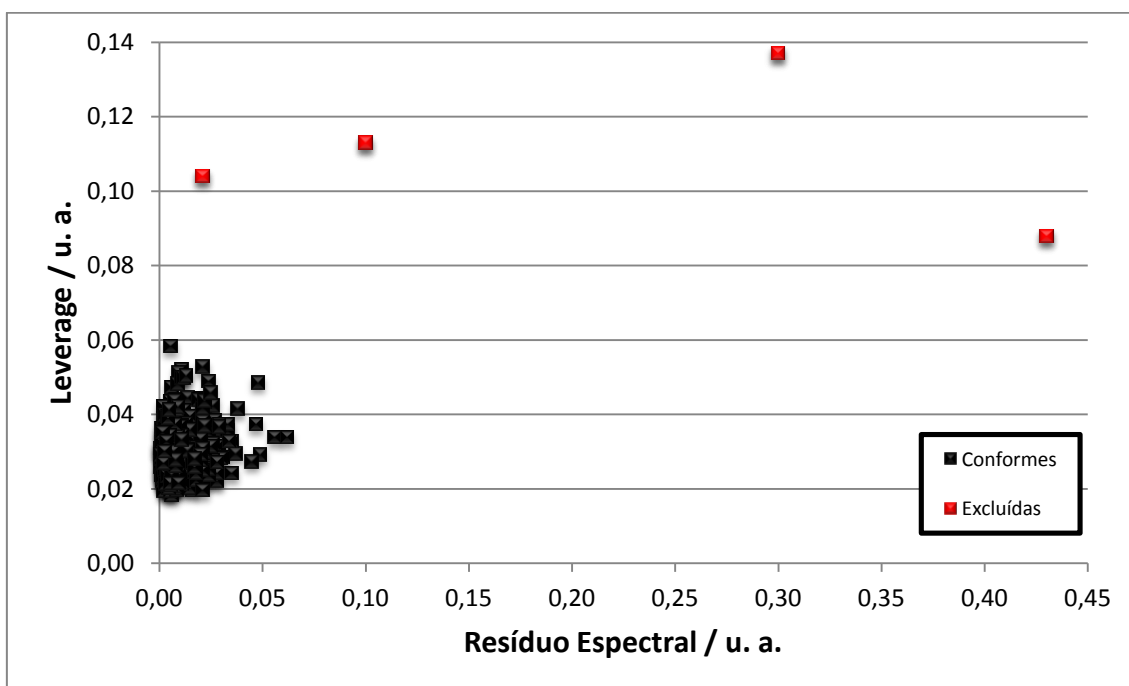


Figura 30: Gráfico dos valores de resíduo espectral *versus* os valores de *leverage* obtidos para o conjunto de calibração da Rodada 1 do Método Produtor.

A Figura 31 apresenta o gráfico dos valores de referência obtidos pelo método padrão *versus* o erro absoluto obtido pela previsão das amostras de calibração da Rodada 1 de Otimização do Método Produtor usado para identificar e excluir os *outliers* pelo critério do resíduo em *y*. Para essa rodada, 6 amostras apresentaram o resíduo em *y* superior a 19,40 u.a. e foram

excluídas do método. Esse mesmo procedimento também foi aplicado a todas as outras rodadas de otimização.

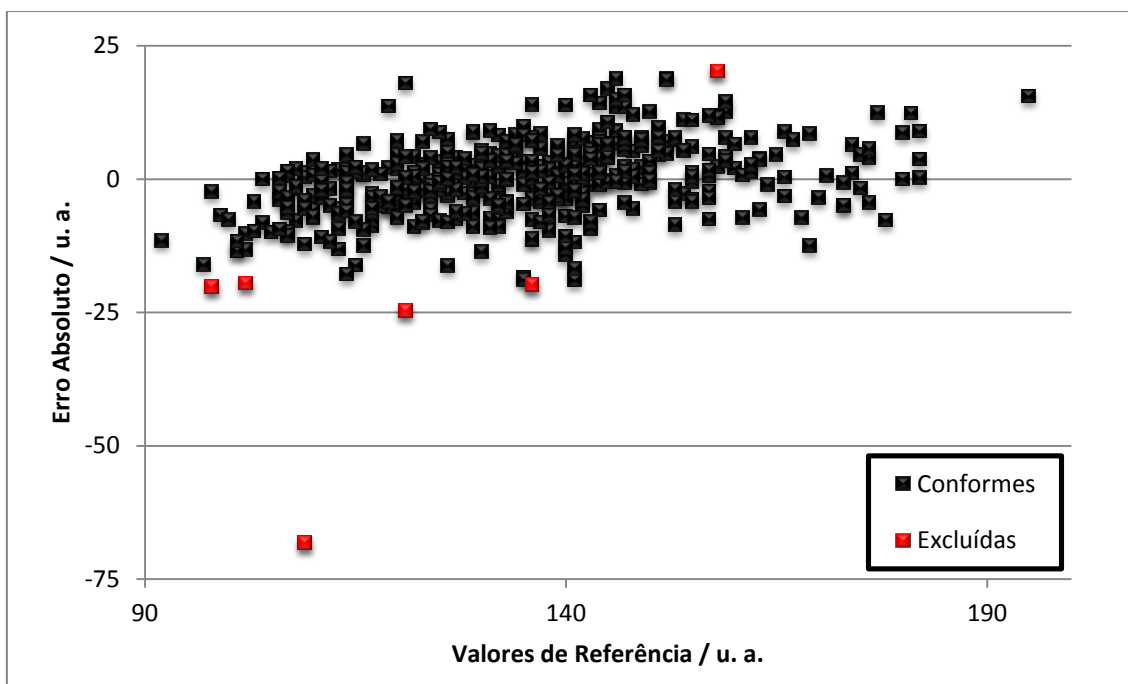


Figura 31: Gráfico do valor de referência do método padrão *versus* o erro absoluto do modelo PLS para o conjunto de calibração da Rodada 1 do Método Produtor.

Portanto, o Método Produtor foi construído utilizando 473 amostras de calibração e 6 variáveis latentes, e, em seguida, validado através de um conjunto de 231 amostras. Como esperado, esse método também apresentou um melhor desempenho que o método construído nos estudos iniciais.

Os resultados do cálculo de figuras de mérito para o Método Produtor são apresentados de forma análoga à que foi feita com os resultados do Método Total. Os resultados das figuras de mérito são apresentados na Tabela 15.

O gráfico dos valores estimados pelo Método Produtor contra as concentrações de referência é apresentado na Figura 32. Pode-se notar que estes apresentam grande semelhança com a Figura 27, que mostra os resultados do Método Total. O resultado do cálculo do coeficiente de correlação, do coeficiente angular e do intercepto da Figura 32 são mostrados na Tabela 15. Esses valores apresentam uma boa concordância com os

valores esperados teoricamente, porém, são piores se comparados com os parâmetros obtidos para o Método Total.

Tabela 15: Resultados de Figuras de Mérito para o Método Produtor.

FIGURAS DE MÉRITO			RODADA 5 DO MÉTODO PRODUTOR
AJUSTE	COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO	CALIBRAÇÃO	0,949
		VALIDAÇÃO	0,946
	COEFICIENTE ANGULAR	CALIBRAÇÃO	0,899
		VALIDAÇÃO	0,899
	INTERCEPTO	CALIBRAÇÃO	13,48
		VALIDAÇÃO	13,76
TESTE P/ ERRO SISTEMÁTICO	TESTE T-PAREADO	T CALCULADO	1,10
		T TABELADO	1,96
EXATIDÃO	RMSEP		5,5
	RMSECV		6,0
	RMSEC		5,6
	REP	CALIBRAÇÃO	5,2
		VALIDAÇÃO	6,2
PRECISÃO	PRECISÃO MÉDIA		1,4
CAPACIDADE DE DETECÇÃO			22

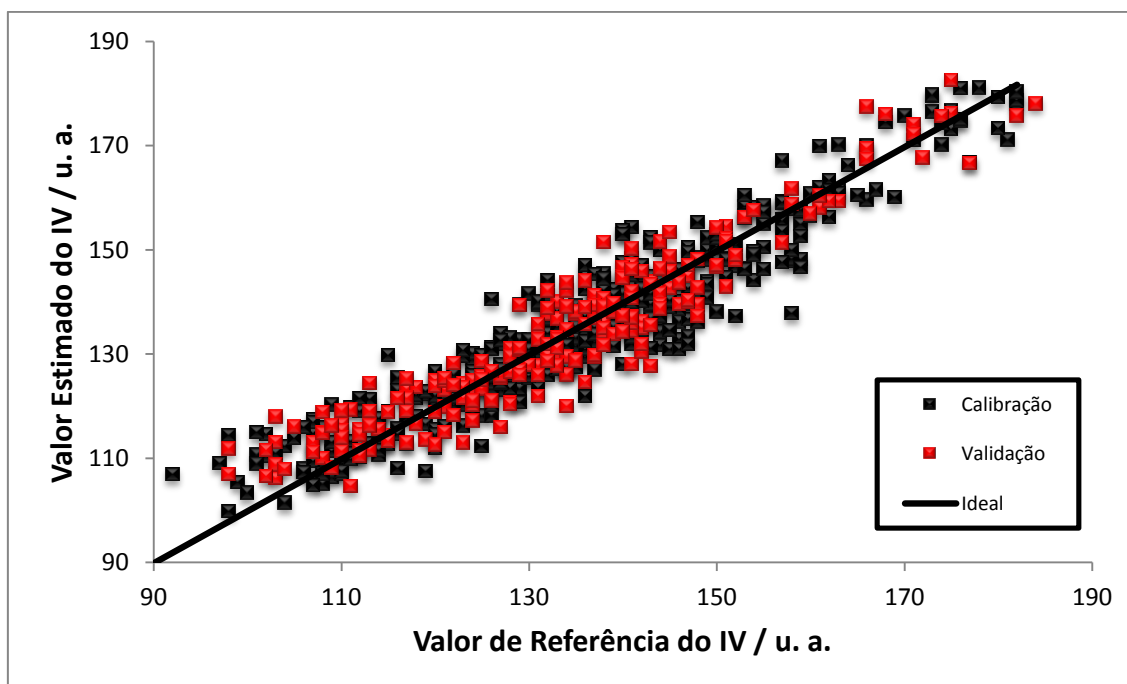


Figura 32: Gráfico dos valores de referência *versus* os valores estimados pelo modelo PLS para os conjuntos de calibração e de validação da Rodada 5 do Método Produtor.

Na Figura 33, são mostradas as distribuições dos erros absolutos de previsão das amostras de calibração e validação, os quais apresentam uma distribuição aleatória, o que sugere que não há influência de erros sistemáticos no método, como no Método Total. Isso é confirmado através do teste t-pareado (descrito na seção 2.3.1.3), cujos resultados presentes na Tabela 15 indicam que não existem erros sistemáticos significativos no Método Produtor.

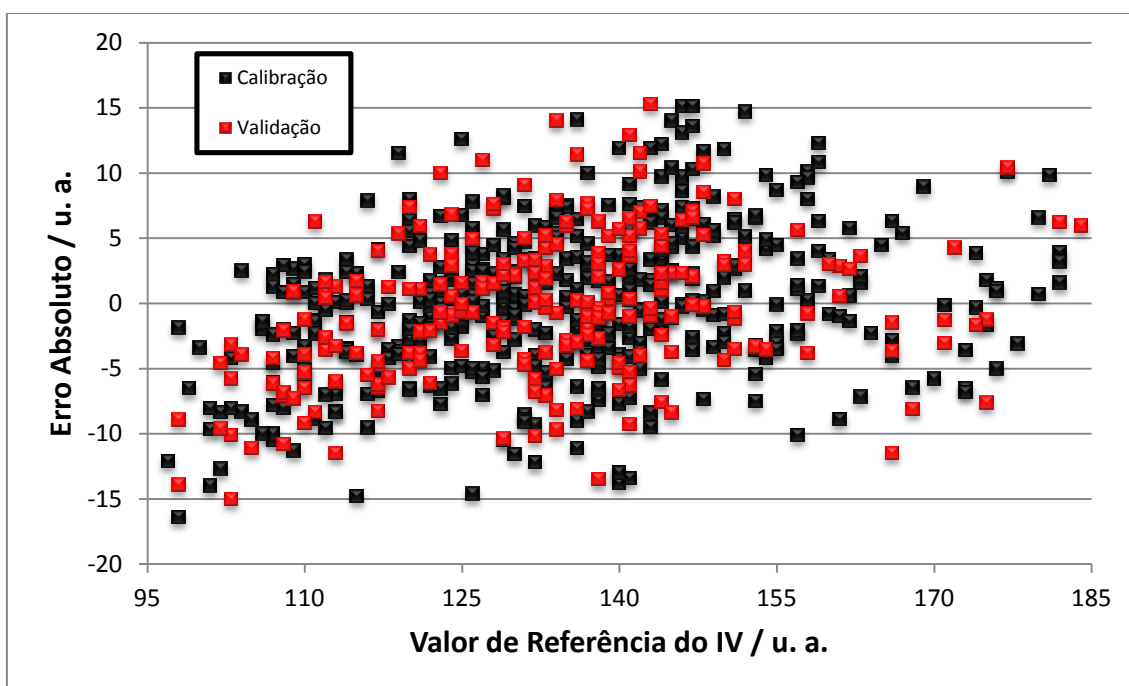


Figura 33: Gráfico do valor de referência do método padrão *versus* o erro absoluto do modelo PLS para o conjunto de calibração e de validação da Rodada 5 do Método Produtor.

Os valores de RMSEC e RMSEP do Método Produtor, apresentados na Tabela 15, indicam que o método apresenta baixo erro nas estimativas de IV e, uma vez que não há evidência de erro sistemático, concluímos que o método possui boa exatidão. Esses resultados são menores do que os calculados para o Método Total e apresentam, ainda, uma melhor concordância entre si do que a observada para o outro método. Porém, não houve melhora no REP, tanto para o conjunto de calibração como para o de validação. O REP_{cal} e o REP_{val} , conforme demonstrado na Tabela 15, são iguais aos calculados para o Método Total. Cabe ressaltar que nesse método não foi necessário a exclusão de

amostras do conjunto de calibração e de validação com erros relativos absolutos maiores do que 20 %.

O cálculo da precisão média do método foi realizada da mesma forma descrita na discussão dos resultados do Método Total, porém, nesse caso, em vez de 8 amostras foram utilizadas apenas 6 amostras analisadas seis vezes cada. A exclusão de duas amostras em relação ao Método Total se deve por essas amostras apresentarem valores de referência fora da faixa de abrangência do Método Produtor. Os resultados dos valores estimados obtidos pelo método estão apresentados na Figura 34. Para também simplificar a visualização dos resultados, as amostras foram numeradas de 1 a 36, sendo que a amostras referentes ao nível 2 foram numeradas de 1 a 6, do nível 3, de 7 a 12, e assim sucessivamente até as amostras referentes ao nível 8.

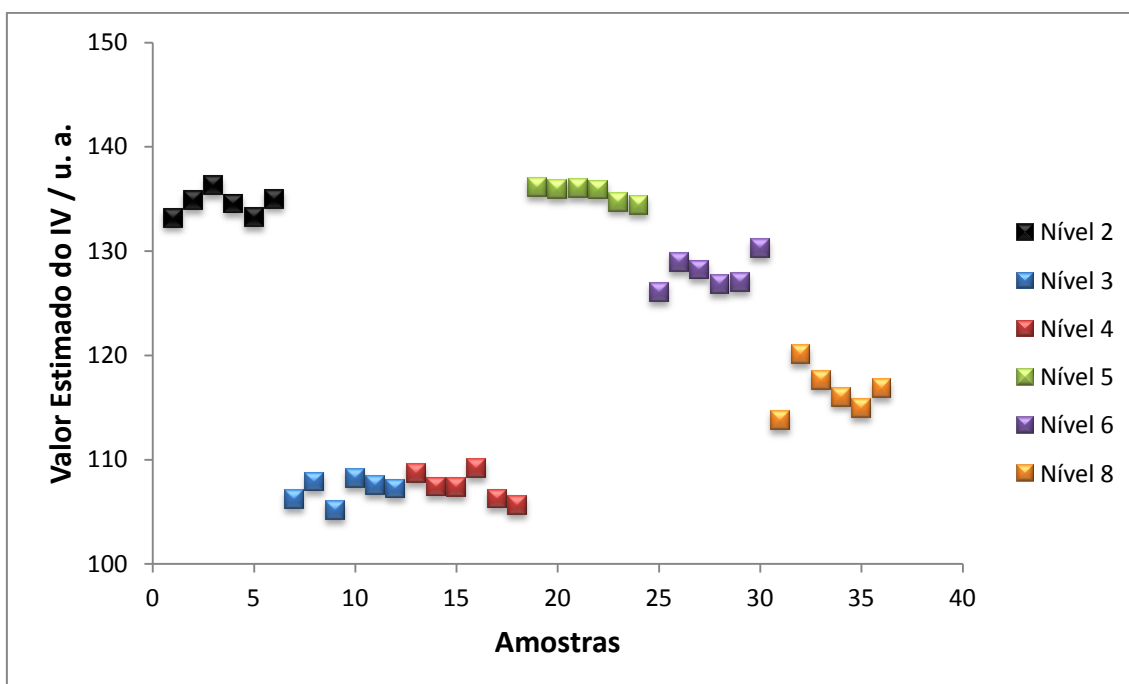


Figura 34: Resultados obtidos pelo Método Produtor para amostras utilizadas no cálculo da precisão média.

Como no modelo anterior, antes do cálculo da precisão média, foi realizado o Teste de Grubbs (para as medições que aparentemente diferiam das outras) e o Teste F (para verificar se as variâncias entre as amostras poderiam ser

combinadas). Nesse método, o Teste G indicou que nenhuma replicata deveria ser excluída. E o Teste F, para 95 % de confiança e 5 graus de liberdade, como no método anterior, indicou que todas as variâncias eram estatisticamente iguais e poderiam ser combinadas. O resultado da precisão média, também apresentado na Tabela 15, indica que o Método Produtor apresenta melhor precisão que o Método Total.

O resultado para a CD do método é apresentado na Tabela 15, o qual foi menor que o obtido para o Método Total e também foi considerado baixo comparado com a amplitude do método. Nesse método, nenhuma amostra apresentou valores de previsão menores que a CD.

Não se pode deixar destacar que os métodos construídos apresentam como virtudes a grande amplitude de intervalo do IV, além de apresentar um conjunto de amostras representativo e suficiente para uma validação adequada. Além disso, as amostras abrangeram os mais diferentes tipos de óleos lubrificantes, no que tange à origem dos óleos básicos, a diversidade de produtores e marcas, à classificação API e à classificação SAE.

Os métodos foram considerados robustos, pois não apresentaram variações significativas no que tange as variações temporais em cerca de 10 meses em que foram realizadas as medidas.

De modo geral, os resultados apresentados do Método Produtor são melhores que os apresentados pelo Método Total. Esse método foi mais exato e preciso e apresentou uma capacidade de detecção menor. Porém, a diferença entre esses resultados não chega a ser estatisticamente significativa, do ponto de vista prático, para análise em rotina. Além disso, os resultados apresentados para ajuste foram piores do que os apresentados para o Método Total, a faixa de amplitude do método é muito menor e temos uma restrição de produtores. Por essas razões, pode-se recomendar a aplicação do Método Total para o monitoramento do IV em óleos lubrificantes de motores de ciclo Otto e ciclo Diesel em rotina. Ademais, o método alternativo aqui proposto pode ser aplicado com segurança, pois é estatisticamente confiável, com precisão e exatidão muito próximas do método tradicional e apresenta erros relativos baixos, além de propiciar análises mais simples e rápidas, e

também auxiliar na diminuição da quantidade de insumos envolvida nos ensaios e da geração de resíduos.

4.2 CONTROLE DE QUALIDADE DE ÓLEOS LUBRIFICANTES DE MOTOR ATRAVÉS DE CARTAS DE CONTROLE MULTIVARIADAS

No segundo método desenvolvido nesta dissertação, buscou-se o controle de qualidade dos principais parâmetros dos óleos lubrificantes de motor através das cartas de controle multivariadas. A vantagem desse método consiste no monitoramento simultâneo desses parâmetros através da divisão do espectro no sinal analítico líquido (NAS), no sinal dos interferentes e resíduos. Dessa forma, temos duas possibilidades: amostras que estão dentro do controle ou fora do controle. As amostras que apresentaram seus valores de NAS, interferente e resíduos dentro dos limites estabelecidos pelas amostras sob controle são consideradas dentro do controle. Já qualquer amostra que possuir pelo menos um valor fora do limite de qualquer uma das três cartas já citadas será denominada fora de controle.

Para a calibração e validação dessa etapa da dissertação, foram utilizados apenas 759 das 1085 amostras de óleo lubrificante de motor utilizadas na construção dos modelos PLS. As amostras restantes não foram usadas, pois optou-se por usar apenas amostras que continham todos os resultados dos parâmetros de qualidade avaliadas no monitoramento do laboratório da ANP, sendo esses parâmetros: viscosidade dinâmica através do CCS, viscosidade cinemática a 40 °C e 100 °C, índice de viscosidade e a determinação da concentração dos elementos cálcio, fósforo, magnésio e zinco. A formação e denominação de cada conjunto estão ilustrados na Figura 35.

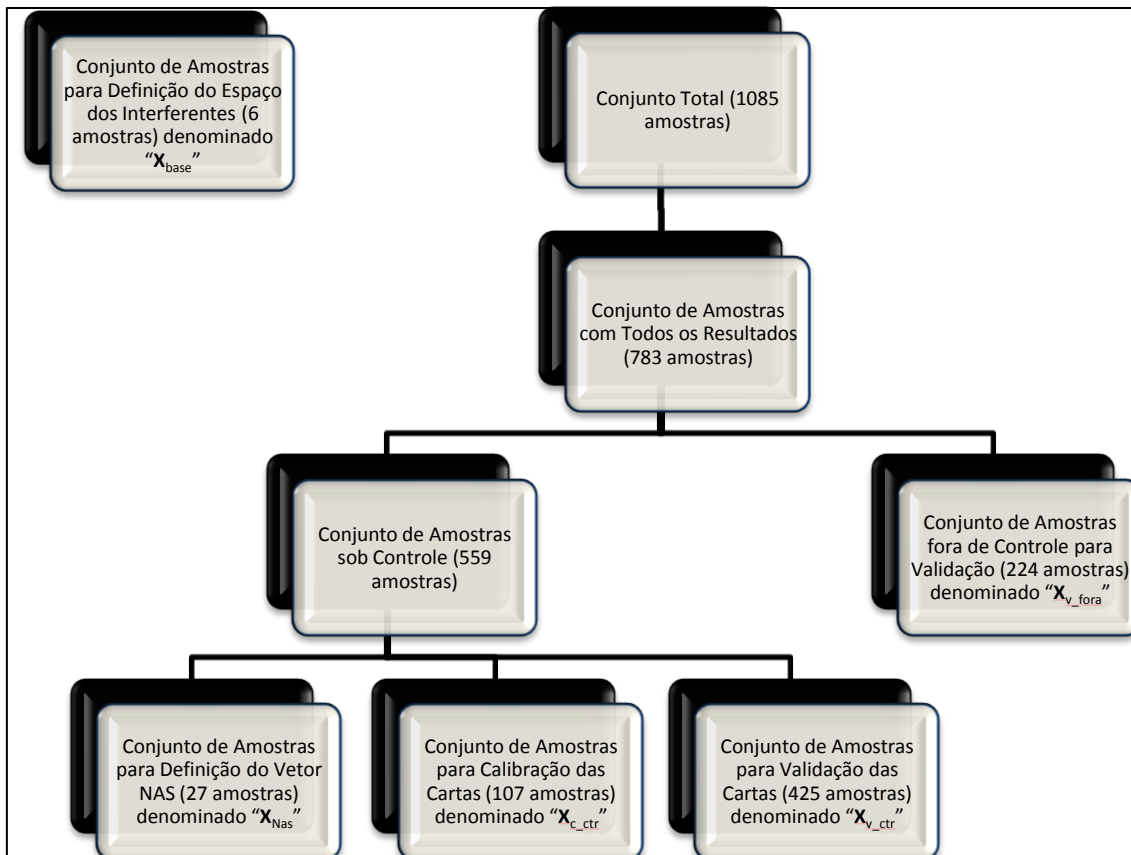


Figura 35: Descrição de todos os conjuntos formados usados na calibração e validação das cartas de controle.

É importante salientar que, para todas as matrizes de dados, excluíram-se as regiões não informativas dos espectros utilizados para simplificação dos cálculos e que, durante a construção das cartas, foram testados vários pré-processamentos, tais como: normalização de vetor, centrar na média, autoescalamento, primeira derivada e correção do espalhamento multiplicativo (MSC, do inglês *Multiplicative Scatter Correction*). Optou-se por utilizar como pré-processamento dos dados a normalização de vetor, pois foi o que gerou o menor número de *outliers* no conjunto de calibração.

A divisão do conjunto de amostras sob controle foi realizada de forma aleatória, sendo destinadas 1/5 das amostras para calibração e 4/5 para validação. Além das amostras já mencionadas, foram utilizadas 6 amostras de óleos básicos minerais, constituinte majoritário do óleo lubrificante de motor acabado, como matriz base para a construção do espaço dos interferentes. Os espectros pré-processados dessas amostras são mostrados na Figura 36. Já

os espectros pré-processados das amostras sob controle utilizados na calibração das cartas são mostrados na Figura 37.

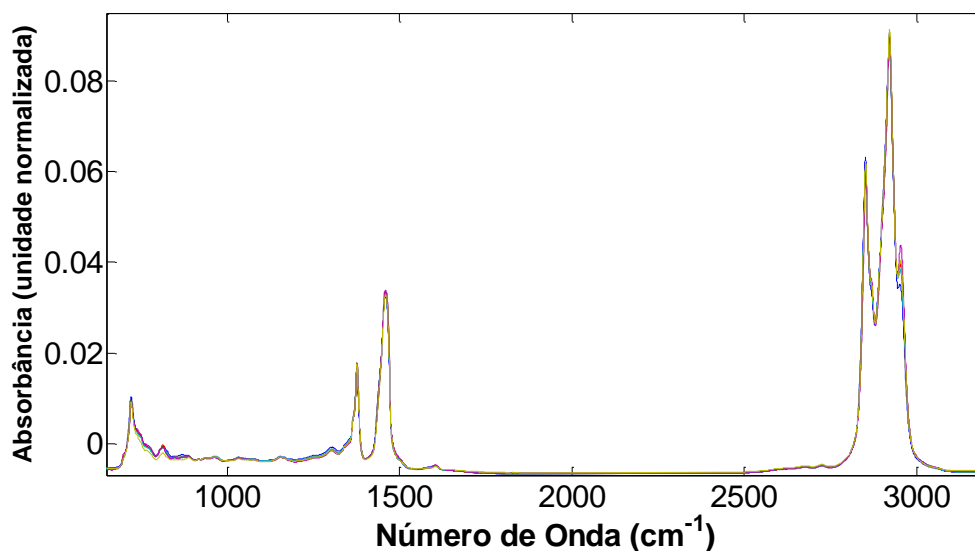


Figura 36: Espectros pré-processados dos 6 óleos básicos minerais utilizados para definição do espaço dos interferentes.

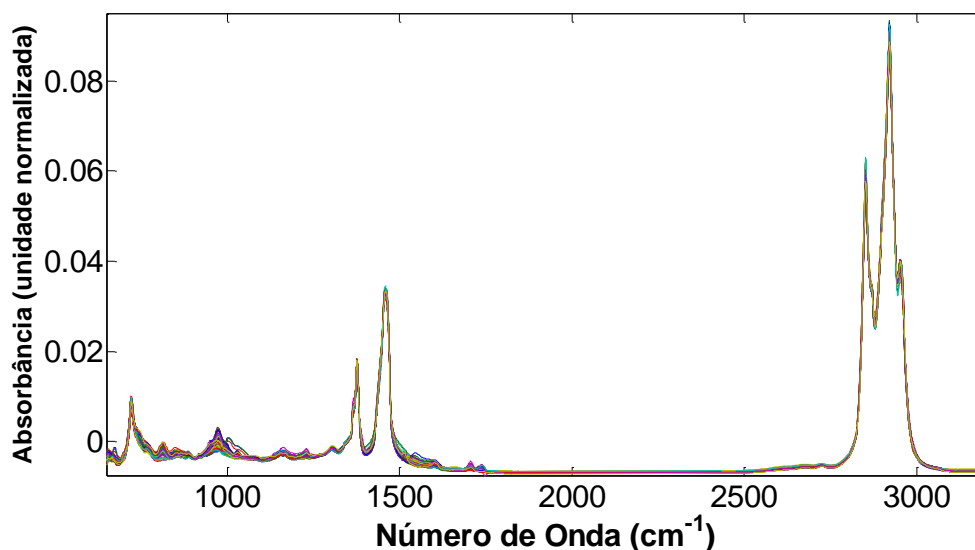


Figura 37: Espectros pré-processados das amostras de controle utilizadas para construção das cartas de controle.

Nota-se que as duas figuras acima são semelhantes, porém, é possível observar na Figura 37 o aparecimento de bandas em 655 e 975 cm^{-1} (bandas referentes ao estiramento do dialquiditiofosfato de zinco), 1061 e 1076 cm^{-1}

(referentes ao estiramento do sulfonato de cálcio ou magnésio), 1231, 1708 e 1773 cm^{-1} (referentes ao estiramento da succinimida) e em 1154, 1169 e 1731 cm^{-1} (referentes ao estiramento do polimetacrilato). Portanto, essas bandas são referentes aos aditivos utilizados na formulação das amostras de calibração.

4.2.1 Construção das Cartas de Controle Multivariada

Para construir o espaço dos interferentes, realizou-se uma Análise de Componentes Principais (PCA) da matriz base, conforme descrito pela equação 40 (seção 2.3.2.2). Após testes utilizando vários pré-processamentos, decidiu-se realizar o PCA apenas com o pré-processamento normalização de vetor e com validação cruzada do tipo “deixa um fora” para determinar o número de componentes principais. Para construir o espaço dos interferentes, utilizaram-se três componentes principais que explicaram 99,99 % da variância total dos dados. Construído o espaço dos interferentes, os espectros de dados das amostras sob controle foram decompostos nas componentes: sinal analítico líquido (NAS), que se refere à informação dos aditivos; sinal dos interferentes, que se refere aos óleos básicos que compõe o óleo lubrificante e resíduos, que consiste no espectro original menos as duas componentes anteriores, conforme descrito nas equações 41, 44 e 45 (seção 2.3.2.2).

Após a etapa da divisão espectral de todas as amostras, foi necessário calcular os limites de confiança para cada carta. Para isso, utilizaram-se apenas as 107 amostras de calibração. Os limites de confiança de 95 e 99 % para a carta aditivo foram calculados conforme as equações 48 e 49, respectivamente, os da carta base conforme a equação 55, e os da carta resíduos conforme as equações 61, 62 e 63. Porém, após a construção das cartas com as amostras de calibração, constatou-se que algumas amostras obtiveram resultados fora dos limites de confiança. Essas amostras foram consideradas *outliers* e foram excluídas do conjunto de calibração. A Tabela 16 mostra o número de *outliers* identificados na etapa de construção das cartas.

Tabela 16: Número de *outliers* identificados para o conjunto de amostras sob controle utilizadas na etapa de calibração.

Pré- processamento	Pré-processamento PCA	Nº de <i>outliers</i> identificados	Nº de Amostras de calibração
Normalização de Vetor	-	5	107
Normalização de Vetor	-	5	102
Normalização de Vetor	-	0	97

Após a exclusão dos *outliers*, os limites de confiança inferior e superior a 95 % observados para a carta aditivo foram de $1,17 \times 10^{-3}$ e $2,63 \times 10^{-3}$, respectivamente. Já os limites de confiança inferior e superior a 99 % para a mesma carta foram de $8,05 \times 10^{-4}$ e $2,99 \times 10^{-3}$, respectivamente. Os limites de confiança a 95 e 99 % para a carta base foram de 8,28 e 12,25, respectivamente. E os limites de confiança a 95 e 99 % para a carta resíduo foram de $9,73 \times 10^{-4}$ e $1,36 \times 10^{-3}$, respectivamente. As amostras que possuem concentração entre esses limites estão dentro do controle.

Já as Figuras 38, 39 e 40 apresentam os sinais referentes, respectivamente, aos óleos básicos, aditivos e resíduos das 97 amostras sob controle usadas na calibração.

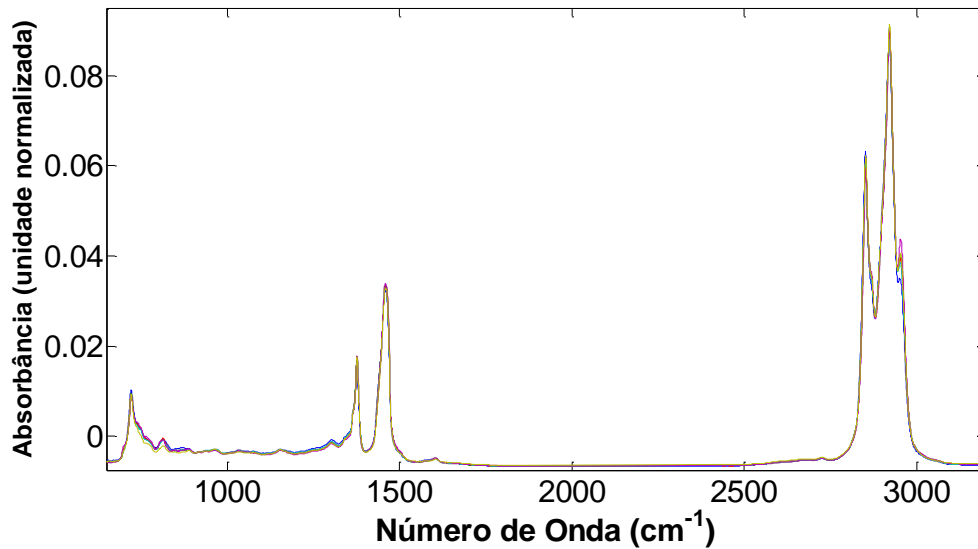


Figura 38: Vetor óleo base resultante da divisão espectral das amostras sob controle usadas na calibração.

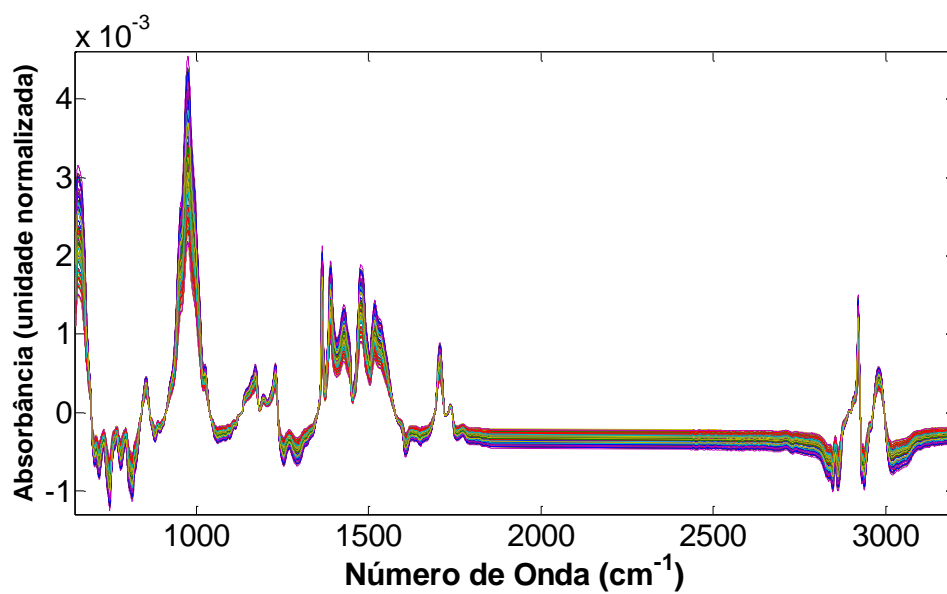


Figura 39: Vetor Aditivo resultante da divisão espectral das amostras sob controle usadas na calibração.

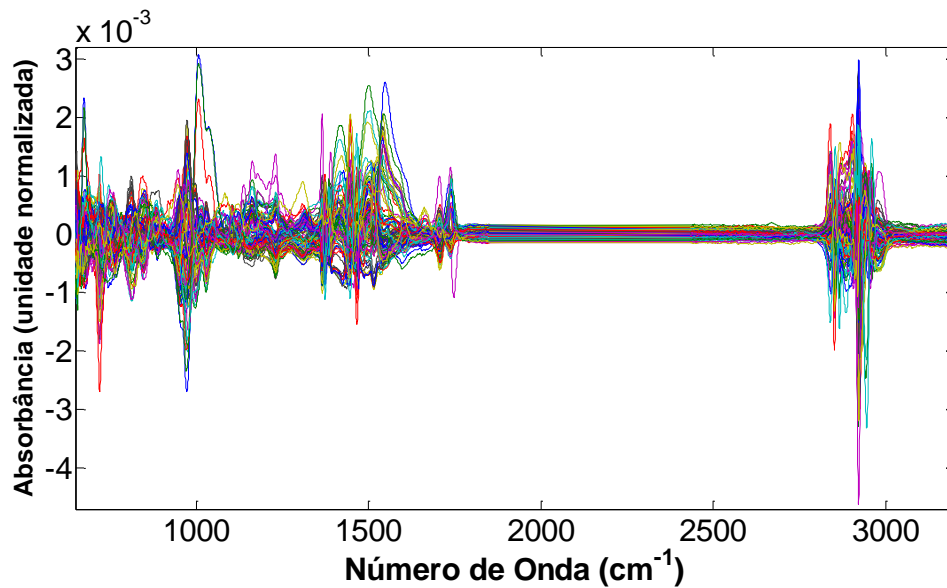


Figura 40: Vetor Resíduo resultante da divisão espectral das amostras sob controle usadas na calibração.

É possível notar que a Figura 38 apresenta uma grande semelhança com a Figura 36, indicando que a mesma realmente está modelando os óleos básicos minerais. Na Figura 39 é possível notar uma absorbância significativa para as bandas em torno de 650, 1000, 1200 e 1700 cm^{-1} referente aos aditivos já destacados na observação da Figura 37, indicando que a mesma está modelando os aditivos. Já a Figura 40 representa as informações restantes da matriz de resíduos, obtida pela subtração das informações dos óleos base e dos aditivos. Pode-se notar que ainda existem informações sistemáticas que não foram modeladas pelos vetores anteriores. Uma possível explicação para a existência dessas variações sistemáticas é a existência de outras fontes de variação nessas amostras, como, por exemplo, a presença de outro tipo de óleo básico (sintéticos) que não foram utilizados na construção do espaço interferente desse modelo.

As Figuras 41, 42 e 43 mostram a distribuição das amostras de calibração nas três cartas de controle desenvolvidas. Pode-se notar, através das Figuras 42 e 43, que ainda há amostras que apresentaram resultados acima do limite de confiança de 95 %, mas inferiores ao limite de 99 %. Quando retiradas do conjunto de calibração, os novos limites calculados ficam ainda mais estreitos, ocasionando o surgimento de novos *outliers*. Por esse motivo, optou-se por não

retirar essas amostras do conjunto de calibração e prosseguir a validação das cartas utilizando 97 amostras de calibração.

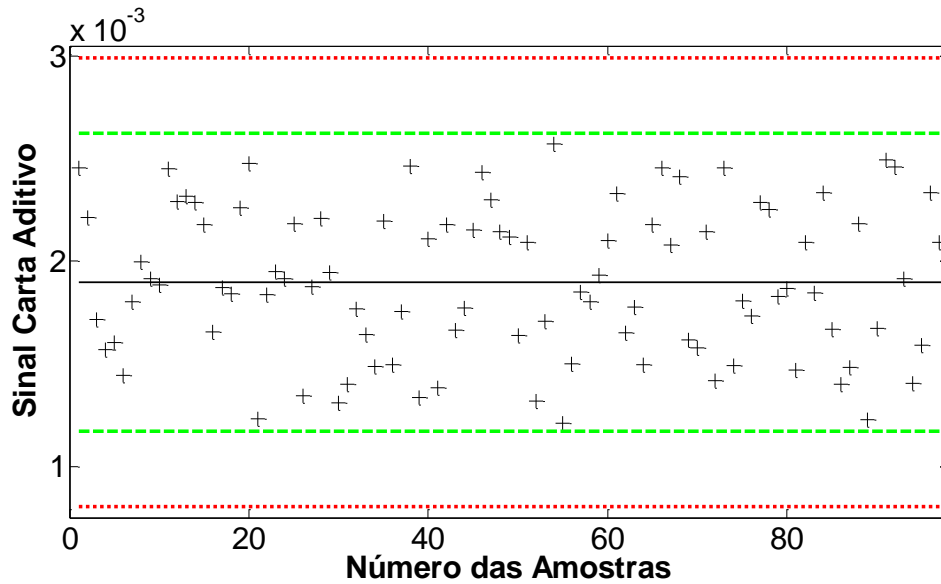


Figura 41: Carta de Controle Aditivo (NAS) com 97 amostras de calibração. (—) Média; (—) Limite de Confiança de 95 %; (---) Limite de Confiança de 99 %.

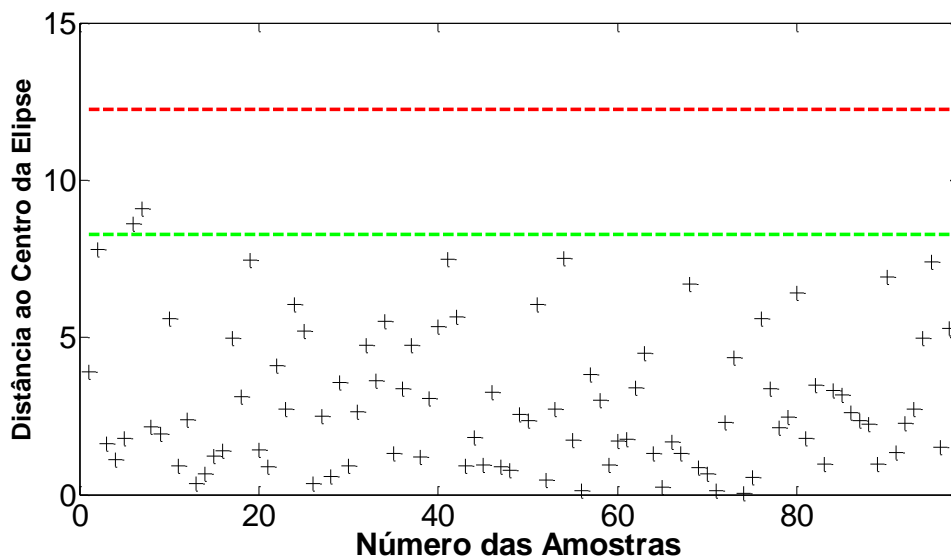


Figura 42: Carta de Controle de Óleos Base (interferente) contendo 97 amostras de calibração. (—) Limite de Confiança de 95 %; (---) Limite de Confiança de 99 %.

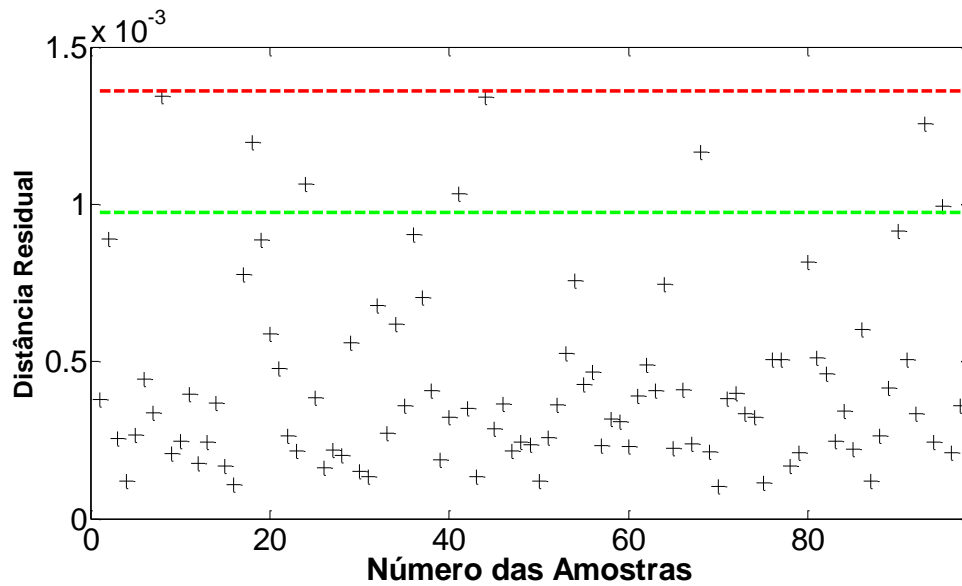


Figura 43: Carta de Controle Resíduos contendo 97 amostras de calibração. (—) Limite de Confiança de 95 %; (—) Limite de Confiança de 99 %.

4.2.2 Validação das Cartas de Controle Multivariada

Outra etapa do trabalho foi avaliar nessas cartas novas amostras que estavam dentro e fora de controle. Nas Figuras 44, 45 e 46 utilizaram-se 649 amostras para essa tarefa, dos quais as primeiras 425 são amostras de validação dentro do controle e as últimas 224 amostras são amostras de validação fora de controle.

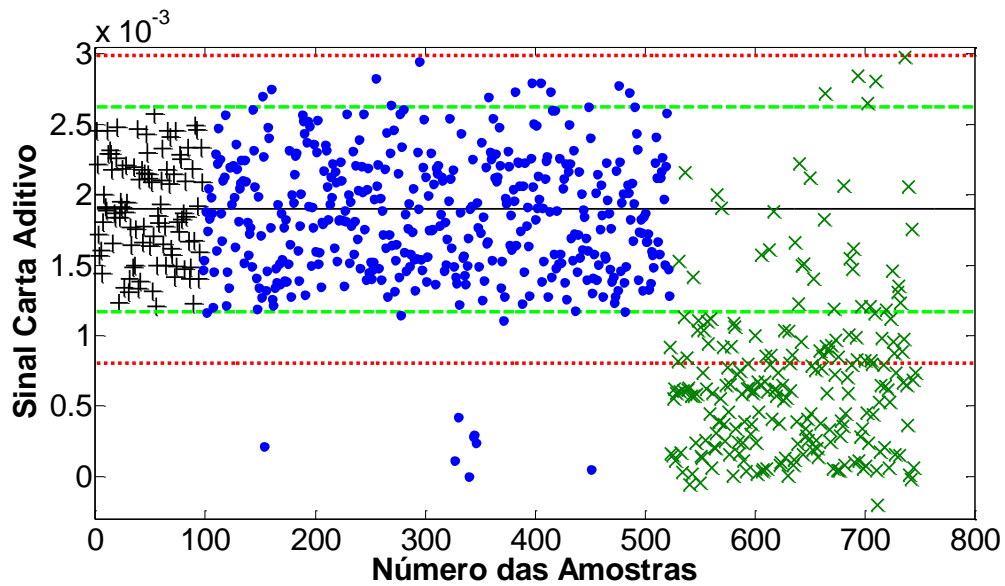


Figura 44: Carta de Controle Aditivo (NAS) para as amostras de (+) calibração, validação (●) dentro e (x) fora de controle. (—) Média; (---) Limite de Confiança de 95 %; (---) Limite de Confiança de 99 %.

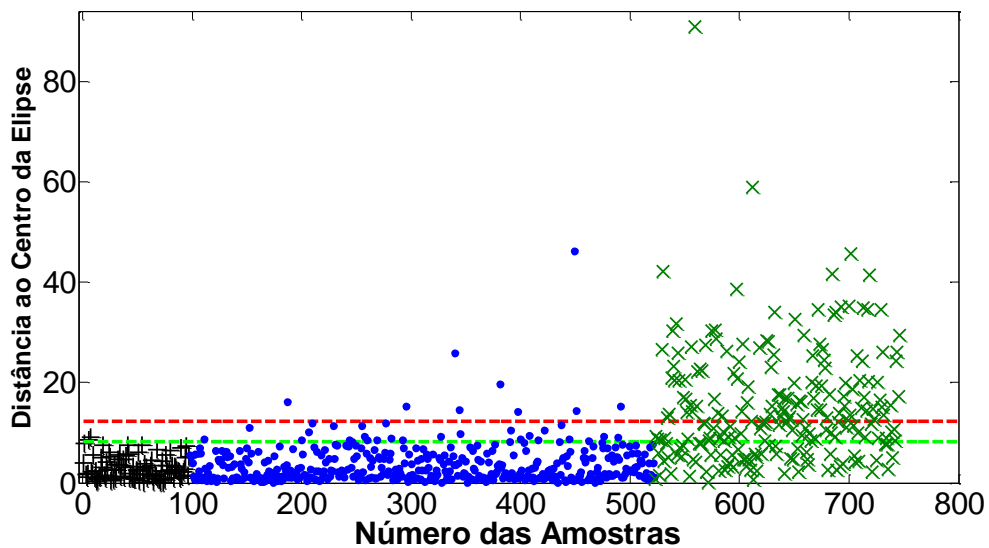


Figura 45: Carta de Controle de Óleo Base (interferente) para as amostras de (+) calibração, validação (●) dentro e (x) fora de controle. (---) Limite de Confiança de 95 %; (---) Limite de Confiança de 99 %.

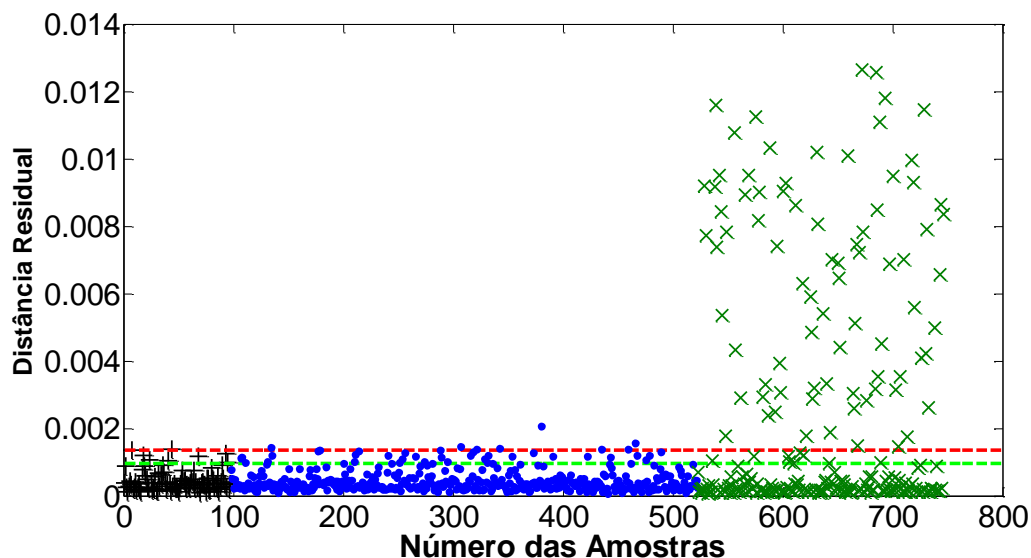


Figura 46: Carta de Controle Resíduos para as amostras (+) calibração, validação (●) dentro e (x) fora de controle. (—) Limite de Confiança de 95 %; (—) Limite de Confiança de 99 %

Para apresentar os resultados mais claramente, construiu-se a Tabela 17, identificando, respectivamente, as amostras sob controle e as amostras fora de controle que superaram o limite de confiança de 95 % em cada carta.

Tabela 17: Identificação do número de amostras sob controle e fora de controle usadas na validação de cada carta que excederam o limite de confiança de 95 %.

	Carta Aditivo	Carta Base	Carta Resíduos	Total Amostras	Porcentagem
Sob Controle	24	36	41	82	19,3
Fora de Controle	205	168	85	216	96,4

Como pode-se notar nas Figuras acima e na Tabela 17, uma percentagem significativa (19,3 %) das amostras sob controle de validação foram identificadas fora dos limites de confiança de 95 %, em desacordo com o resultado esperado, gerando resultados com erro falso positivo (amostras

identificadas como fora de controle, mas que na realidade estavam dentro de controle). Uma possível justificativa para essa alta percentagem de falso positivos, que em tese deveria ser de 5 %, é a ausência de alguns óleos básicos na construção do modelo. Sabe-se pela origem das amostras que muitos dos óleos que compõem o conjunto de validação são semi-sintéticos ou sintéticos. Uma evidência que reforça essa justificativa é o fato de apenas 25 das 82 amostras identificadas pelas três cartas não tem origem sintética ou semi-sintética.

Por outro lado, quando se observa as Figuras 44 a 46 e a Tabela 17, é possível notar que a percentagem das amostras fora de controle que superou o limite de confiança de 95 % nas três cartas é de 96,4 %. Esse resultado está de acordo com o esperado, pois apenas 3,6 % das amostras não foram identificadas como fora de controle, fornecendo um resultado com erro falso negativo condizente com o intervalo de confiança. O ideal era o método estar fornecendo resultados com erros falso positivo e falso negativo dentro da faixa limite de 5 % para ambos. Porém, considerando uma aplicação prática das cartas em rotina, uma alta taxa de resultados com erro falso positivo é um resultado melhor do que uma alta taxa de resultados com erro falso negativo. Como o objetivo do método é realizar uma triagem, apontando a conformidade ou não de amostras de óleo lubrificante de motor perante aos principais parâmetros de qualidade, uma amostra falso positivo apenas irá conduzir o analista a identificar a amostra como não conforme, fazendo que o mesmo tenha que confirmar se a amostra realmente está não conforme através dos métodos de referência. Mesmo apresentando um índice 4 vezes maior que o ideal, o método é interessante, pois possibilitou uma redução nas análises através dos procedimentos tradicionais do conjunto de validação em torno de 80 %. Além disso, o método identificou 205 das 207 amostras que apresentaram problemas de aditivação. Ele também identificou todas as amostras que continham óleos naftênicos, aromáticos e vegetais através da carta de resíduo.

A seguir, as Figuras 47 e 48 mostram, respectivamente, o vetor aditivo para as amostras sob controle e fora de controle usadas na validação. A presença das bandas em torno de 650, 1000, 1200 e 1700 cm^{-1} já eram esperadas para

as amostras sob controle. Porém, o aparecimento das mesmas na Figura do vetor aditivo para as amostras fora de controle são devido ao motivo de que algumas das amostras que compõem este conjunto apresentam algum tipo de aditivação.

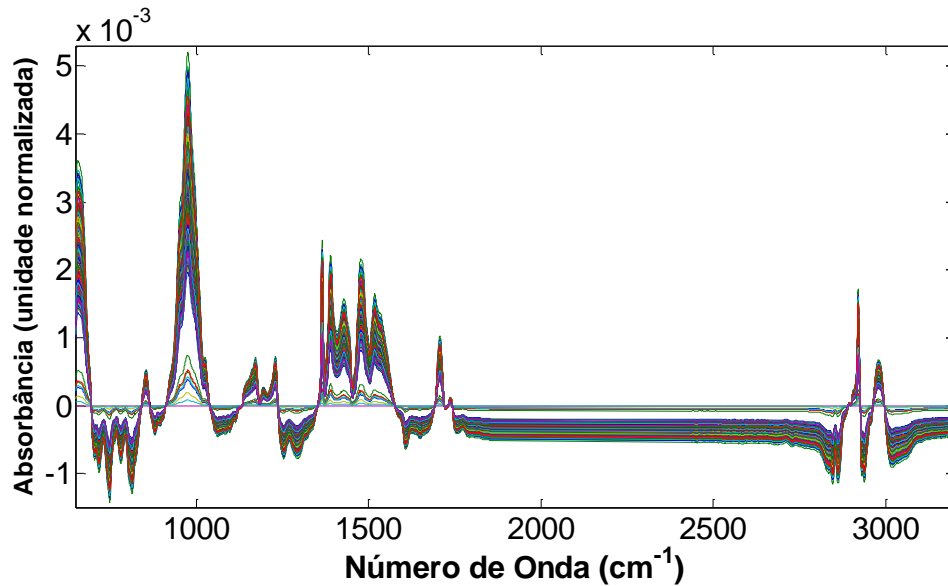


Figura 47: Vetor Aditivo resultante da divisão espectral das amostras sob controle usadas na validação.

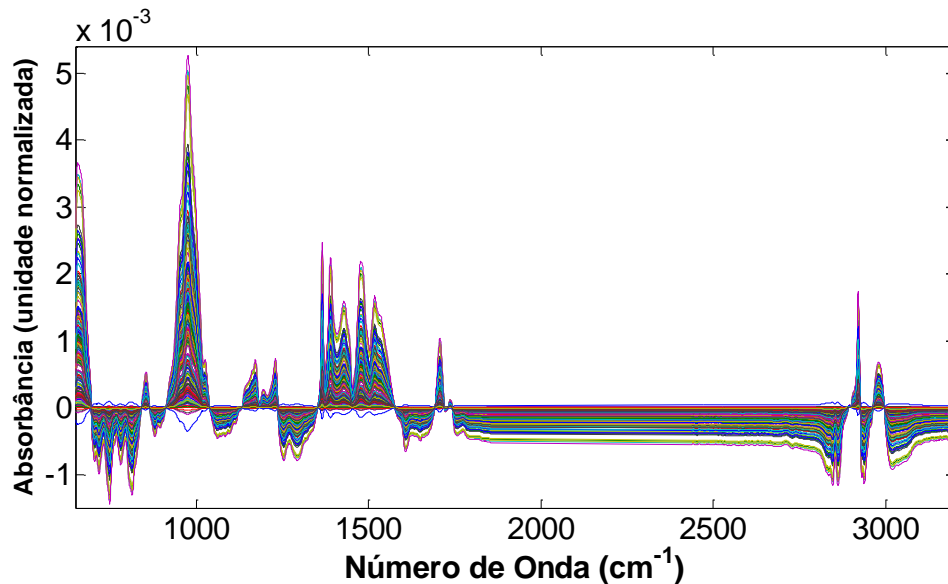


Figura 48: Vetor Aditivo resultante da divisão espectral das amostras fora de controle usadas na validação.

Já as Figuras 49 e 50 mostram, respectivamente, o vetor resíduo para as amostras sob controle e fora de controle usadas na validação.

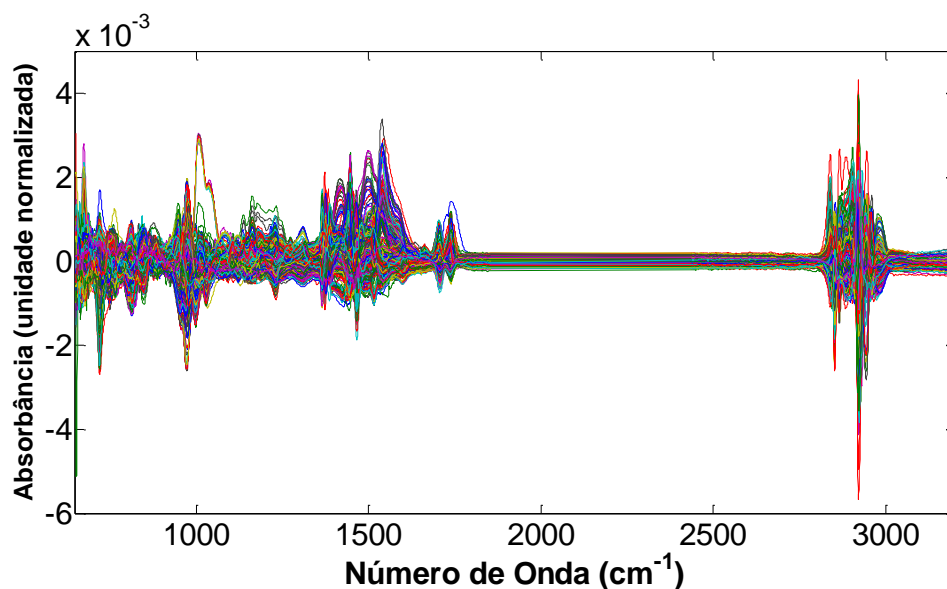


Figura 49: Vetor Resíduo resultante da divisão espectral das amostras sob controle usadas na validação.

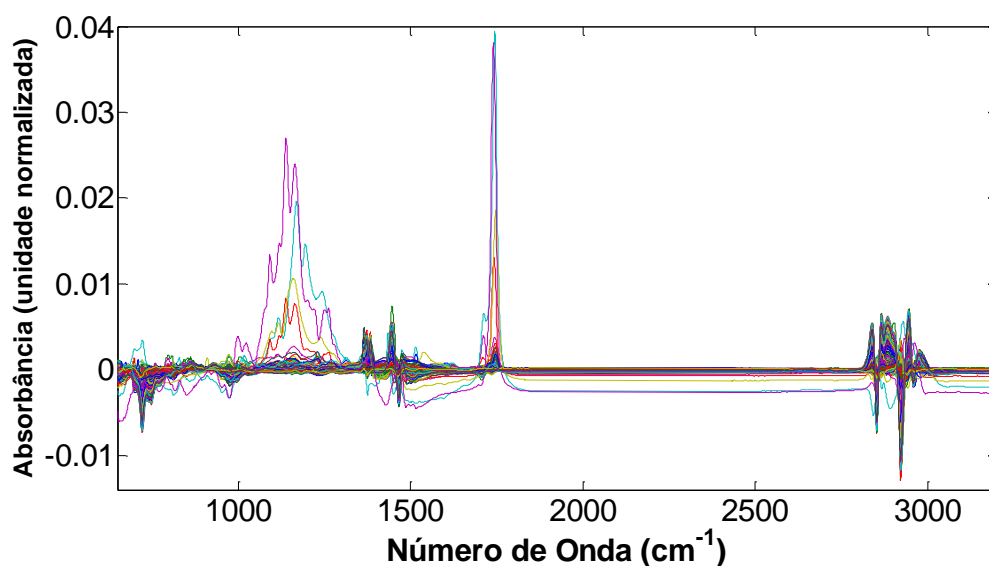


Figura 50: Vetor Resíduo resultante da divisão espectral das amostras fora de controle usadas na validação.

A Figura 49 é muito semelhante com a Figura 40 apresentada para o conjunto de calibração. Como aquela, essa também apresenta informação sistemática que provavelmente se deve, principalmente, a formulação das

amostras com óleos sintéticos. Contudo, na Figura 50, o comportamento dos espectros é diferente do apresentado para os conjuntos anteriores. Os espectros desse conjunto também apresentam variações sistemáticas, porém, suas variações são mais intensas. Essa intensidade é devida a formulação dos óleos lubrificantes com óleos básicos proibidos tais como óleos naftênicos, aromáticos e vegetais. Isso fica evidente, pois a absorbância das bandas em torno de 1300 e de 1700 cm^{-1} na Figura 50 é muito maior quando comparado com as mesmas bandas apresentadas na Figura 40.

Portanto, o método desenvolvido apresentou resultados bons. Apesar de ter o espaço dos interferentes construído apenas com óleos básicos minerais e o conseqüente apresentar limitações que favorecem o surgimento dos *outliers*, o método identificou 96,4 % das amostras não conformes apresentando o resultado com erros de falso negativo dentro do esperado. A percentagem de resultado com erros de falso positivo foi maior que o esperado, porém, esses erros provavelmente podem ser reduzidos pela adição de outros óleos básicos na matriz base. Cabe destacar que, mesmo com uma alta ocorrência de resultados com erros falso positivos, as cartas de controle proporcionariam uma redução de cerca de 80 % do número de amostras que seria analisado pelo método padrão. Além disso, foi possível uma boa correlação entre os motivos da não conformidade da amostra e a identificação na carta apropriada. Vale ressaltar que o conjunto de amostragem foi representativo e suficiente para uma validação adequada. Além disso, como nos modelos PLS construídos anteriormente, as amostras abrangeram os mais diferentes tipos de óleos lubrificantes, no que tange à origem dos óleos básicos, a diversidade de produtores e marcas, à classificação API e à classificação SAE. Por essas razões, pode-se recomendar a aplicação das Cartas Controle para o monitoramento dos principais parâmetros em óleos lubrificantes de motores de ciclo Otto e ciclo Diesel.

CAPÍTULO 5
Conclusões

5. CONCLUSÕES

Os modelos de calibração multivariada desenvolvidos pelo PLS apresentaram bons resultados, com exatidão e precisão muito próximas do método tradicional e com baixos erros relativos para a quantificação do índice de viscosidade (IV) em óleos lubrificantes.

Contudo, foi recomendado apenas o Método Total como método alternativo para o monitoramento quantitativo do IV em óleos de motor. O Método Produtor apresentou resultados de exatidão, precisão e de capacidade de detecção melhores que o Método Total, porém, a diferença entre esses resultados não chegou a ser estatisticamente significativa, do ponto de vista prático, para análise em rotina. Ademais, os resultados de ajuste apresentados para o Método Total foram melhores, a faixa de amplitude do método foi muito maior e o método foi desenvolvido sem restrições quanto a produtores e marcas.

No que se refere às cartas de controle multivariadas, foi possível demonstrar um método alternativo para controle de qualidade qualitativo e simultâneo dos principais parâmetros dos óleos lubrificantes. Através da decomposição do espectro do óleo lubrificante no sinal NAS (aditivo), sinal interferente (óleo básico) e resíduo foram desenvolvidas três cartas de controle, uma para cada contribuição, e calculado os limites para cada. Através dessas cartas foi possível identificar, com 95 % de confiança, 96,4 % das amostras que estavam fora de controle apresentando os resultados com erro falso negativo menor que o limite de 5 % esperado. Além disso, o método identificou 205 das 207 amostras com problemas de aditivação na carta NAS (aditivo) e identificou todas as amostras que continham óleos naftênicos, aromáticos e vegetais na carta resíduo.

Também foi possível identificar 80,7 % das amostras que estavam dentro de controle apresentando uma percentagem significativa (19,3 %) de resultados com erros falso positivos. Contudo, esses erros foram atribuídos ao fato do espaço interferente ter sido construído apenas com óleos básicos minerais. Mesmo apresentando os resultados de erros falso positivos

praticamente 4 vezes maiores que o limite esperado (5 %), o método alternativo foi recomendado para aplicação prática em rotina, pois possibilitou uma redução de cerca de 80 % do número de amostras que seria analisado pelos métodos tradicionais. Além disso, esses erros provavelmente podem ser reduzidos pela adição de outros óleos básicos na matriz base.

Cabe ressaltar que os dois métodos alternativos desenvolvidos são robustos e que seus conjuntos de amostragem foram representativos e suficientes para uma validação adequada. Além disso, as amostras abrangeram os mais diferentes tipos de óleos lubrificantes, no que tange à origem dos óleos básicos, a diversidade de produtores e marcas, à classificação API e à classificação SAE.

Portanto, os métodos alternativos aqui propostos podem ser aplicados com segurança, pois são estatisticamente confiáveis, além de propiciar análises mais simples e rápidas, e também auxiliar na diminuição da quantidade de insumos envolvida nos ensaios e da geração de resíduos.

Por essas razões, pode-se recomendar a aplicação do Método Total para determinação quantitativa do IV e das Cartas Controle para o monitoramento qualitativo dos principais parâmetros em óleos lubrificantes de motores de ciclo Otto e ciclo Diesel.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Belmiro, P. N., Carreteiro, R. P.; *Lubrificantes e Lubrificação Industrial*, Ed. Interciência, Rio de Janeiro, **2006**.
2. Borin, A.; Poppi, R. J.; *Vibrational Spectroscopy*. **2005**, 37, 27-32.
3. Borin, A.; Poppi, R. J.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, 15, 570.
4. Al-Ghouti, M. A.; Al-Degs, Y. S.; Amer, M.; *Talanta*. **2010**, 90, 1096-1101.
5. Caneca, A. R.; Pimentel, M. F.; Galvão, R. K.; Matta, C. E.; Carvalho, F. R.; Raimundo Jr., I. M.; Pasquini, C.; Rohwedder, J. J. R.; *Talanta*. **2006**, 70, 344-352.
6. Dresel, W.; Mang, T.; *Lubrication and Lubricants*. 2ª Ed. Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. **2007**.
7. Stipanovic, A. J.; *Lubricant base fluid*. ASTM International. **2003**.
8. <http://www.ibp.org.br/main.asp?ViewID={C53B3C82-662E-48BD-A11B-E31884FB6385}¶ms=itemID={6DAC4C7B-E944-4CA3-A877-2479E8D5DC03}&UIPartUID={D90F22DB-05D4-4644-A8F2-FAD4803C8898}>, acessado em setembro de **2011**.
9. http://www.shell.com/home/content/bra/products_services/on_the_road/oils_lubricants/shell_helix_tpkg/guide_to_motor_oil/faqs/, acessado em setembro de **2011**.
10. Rudnick, L. R., *Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants Chemistry and Technology*. Ed. Taylor & Francis Group, LLC. **2006**.
11. Abadie, E.; *Apostila do Curso de Refino de Petróleo*. Universidade Corporativa Petrobras. Rio de Janeiro, **2009**, 47 – 62.
12. Carreteiro, R. P.; Revista Lubes em Foco, ano IV, Nº 19, Jun/Jul **2010**.
13. Al-Ghouti, M. A.; Al-Atoum, L.; *Journal of Environmental Management*. **2009**, 90, 187-195.

14. Totten, E. G.; *Fuel and Lubricants handbook: technology, properties, performance and testing*. ASTM International. **2003**.
15.
http://www.total.pt/pt/ptcorporate.nsf/vs_opm/388fa72796236f57c12571130002a7c2?opendocument, acessado em setembro de **2011**.
16. <http://www.anp.gov.br/?id=624> > link: Agosto **2011**. Acessado em setembro de **2011**.
17.
<http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=anp:10.1048/enu>, link: Legislação Federal, Resoluções ANP, 2007, Março, RANP 10 – 2007, acessado em setembro de **2011**.
18. Sala, O.; *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*. 2ª Ed. Ed. Unesp, São Paulo. **2008**.
19. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A.; *Princípios de Análise Instrumental*, 5ª Ed., Ed. Bookman, Porto Alegre, **2002**.
20. Silverstein, M. R.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 7ª Ed. Ed. LTC. São Paulo, **2006**.
21. Mendham, J.; Denney, E. C.; Barnes, J. D.; Thomas, M. J. K.; *Análise Química Quantitativa*. 6ª Ed. Ed. LTC, Rio de Janeiro, **2002**.
22. Burns, D. A.; Ciurczak, E. W.; *Handbook of Near-Infrared Analysis*, 2ª ed., Marcel Dekker, New York, **2001**.
23. Hind, A. R.; Bhargava, S. K.; *Advances in Colloid and Interface Science*. **2001**, 93 (1-), 91-114.
24. Van de Voort, F. R.; Li, D.; Sedman, J.; García-González, D. L.; *Journal of ASTM International*. **2009**, Paper ID: JAI102110.
25. Van de Voort, F. R.; Sedman, J.; Yaylayan, V.; Saint Laurent, C.; *Society for Applied Spectroscopy*. **2003**, 57, 1425 – 1431.
26. Van de Voort, F. R.; Sedman, J.; Cocciardi, R.; Juneau, S.; *Talanta*. **2007**, 72, 289 – 295.
27. Ferreira, M. M. C.; Antunes, A. M.; Melgo, M. S.; Volpe, L. M. O.; *Química Nova*. **1999**. 22, 5, 724 - 731.

28. Brereton, R. G.; *Analyst*, **2000**, 125, 2125 -2154.
29. Scarminio, I. S.; Ishikawa, D. N.; Barreto, W. J.; Paczkowski, E. L.; Arruda, I. C.; *Química Nova*. **1998**, 21, 5, 590-596.
30. Ribeiro, F. A. L.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, **2001**.
31. Kramer, R.; *Chemometric Techniques for Quantitative Analysis*. Ed. Marcel Dekker, Massachusetts, **1998**.
32. Otto, M.; *Chemometrics – Statistics and Computer Application in Analytical Chemistry*. 2ª Ed. Ed. Willey-VCH, New York, **2007**.
33. Esbensen, K. H.; Guyot, D.; Westad, F.; Houmoller, L. P.; *Multivariate Data Analysis – in Practice: An Introduction to Multivariate Data Analysis and Experimental Design*. 5ª Ed. Ed. Esbjerg, Oslo, **2002**.
34. Martens, H.; Naes, T.; *Multivariate Calibration*. 1ª Ed. Ed. John Wiley & Sons, New York, **1989**.
35. Thomas, E. V.; *Analytical Chemistry*. **1994**, 66, 795A – 804A.
36. Bruker Optic GmbH; *Quant2 OPUS-NT Spectroscopy Software*. **2000**.
37. Brereton, R. G. *Applied Chemometrics for Scientists*. Ed. Wiley, New York, **2007**.
38. Vandegniste, B. G. M.; Massart, D. L. ; Buydens, L. M. C., Jong, S.; Lewi, P. J. ; Verbeque, J. S.; *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: part B*. Ed. Elsevier, Amsterdam, **1998**.
39. Annual Book of ASTM Standards, E1655-05: *Standards Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis*, American Society for Testing and Materials International, West Conshohocken, **2005**.
40. Miller-Ihli, N. J.; O'Haver, T. C.; *Spectrochim. Acta*. 1984, 39B, 1603 – 1614.
41. Neto, B. B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E.; *Como Fazer Experimentos*:

Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria. 4ª ed. Ed. UNICAMP, Campinas, **2010**.

42. Miller, J. N.; Miller, J. C.; *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. 5ª ed., Ed. Prentice Hall, United Kingdom, **2005**.

43. Charne, R.; Freire, C. A. L.; Charnet, E. M. R.; Bovino, H.; *Análise de Modelos de Regressão Linear: com aplicações*. Ed. UNICAMP, Campinas, **1999**.

44. ISO 11843-1, *Capability of Detection*, Genève, Switzerland, **1997**.

45. Ortiz, M. C.; Sarabia, L. A.; Herrero, A.; Sanchez, M. S.; Sanz, M. B.; Rueda, M. E.; Gimenez, D.; Melendez, M. E.; *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. **2003**, 69, 21 - 33.

46. Nijhuis, A.; Jong, S.; Vandeginste, B. G. M.; *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. **1999**, 47, 107-125.

47. Barthus, R. C.; Poppi, R. J.; *Spectroscopy Letters*, **2002**, 35, 729-739.

48. Nijhuis, A.; Jong, S.; Vandeginste, B. G. M.; *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. **1997**, 38, 51-62.

49. Skibsted, E. T. S.; Westerhuis, J. A.; Boelens, H. F.; Smilde, A. K.; Witte, D. T.; *Applied Spectroscopy*. **2004**, 58, 264-271.

50. Sekulic, S. S.; Ward, H. W.; Brannegan, D. R.; Stanley, E. D.; Evans, C. L.; Sciavolino, S. T.; Hailey, P. A.; Aldridge, P. K.; *Analytical Chemistry*. **1996**, 68, 509-513.

51. Skibsted, E. T. S.; Boelens, H. F. M.; Westerhuis, J. A.; Smilde A. K.; Broad, N. W.; Rees, D. R., Witte; D. T.; *Analytical Chemistry*. **2005**, 77, 7103 - 7114;

52. Plugge, W.; Vlies, C.; *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. **1996**, 14, 891-898.

53. Langkilde, F. W.; Svantesson, A.; *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. **1995**, 13, 409- 414.

54. Han, S. M.; Faulkner, P. G.; *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. **1996**, 14, 1681-1689.
55. Frake, P.; Greenhalgh, D.; Grierson, S. M.; Hempenstall, J. M.; Rudd, D. R.; *International Journal of Pharmaceutics*. **1997**, 151, 75-80.
56. Duong, N. H.; Arratia, P.; Muzzio, F. J.; Lange, A.; Timmermans, J.; Reynolds, S.; *Drug Development and Industrial Pharmacy*. **2003**, 29, 679-687.
57. Gottfries, J.; Depui, H.; Fransson, M.; Jongeneelen, M.; Langkilde, F. W.; Witte, D. T.; *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. **1996**, 14, 1495-1503.
58. Plugge, W.; Vlies, C.; *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. **1993**, 11, 435-442.
59. Lorber, A.; *Analytical Chemistry*. **1986**, 58, 1167-72.
60. Jackson, J. E.; Mudholkar, G. S.; *Technometrics*. **1979**, 21, 341-349.
61. Annual Book of ASTM Standards, D5293-10: *Standard Test Method for Apparent Viscosity of Engine Oils Between -5 and -35°C Using the Cold-Cranking Simulator*, American Society for Testing and Materials International, West Conshohocken, **2010**.
62. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10441: *Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica*. **2007**.
63. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 14358: *Cálculo do índice de viscosidade a partir da viscosidade cinemática*. **2005**.
64. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 14066: *Determinação de cálcio, magnésio e cálcio por espectroscopia de absorção atômica*. **2008**.
65. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 14786: *Determinação de elementos por espectrometria de emissão atômica de plasma indutivamente acoplado*. **2010**.