

UNIVERSIDADE PREBITERIANA MACKENZIE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS E
NANOTECNOLOGIA

CAROLINE PAIS DE CARVALHO

ESPECTROMETRIA DE MASSAS COMO FERRAMENTA DE VERIFICAÇÃO DE
QUALIDADE EM ÓLEOS LUBRIFICANTES AUTOMOTIVOS

SÃO PAULO,

2022

CAROLINE PAIS DE CARVALHO

ESPECTROMETRIA DE MASSAS COMO FERRAMENTA DE VERIFICAÇÃO DE
QUALIDADE EM ÓLEOS LUBRIFICANTES AUTOMOTIVOS

Projeto de dissertação apresentado ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Nanotecnologia da Universidade Presbiteriana Mackenzie como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais, Nanotecnologia

ORIENTADOR: PROF. DR. MARCOS NOGUEIRA EBERLIN

SÃO PAULO,

2022

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da Mackenzie
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

C331e	<p>Carvalho, Caroline Pais De.</p> <p>Espectrometria de massas como ferramenta de verificação de qualidade em óleos lubrificantes automotivos : [recurso eletrônico] / Caroline pais de Carvalho.</p> <p>724 KB ; il.</p> <p>Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia) - Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2022.</p> <p>Orientador(a): Prof(a). Dr(a). Marcos Nogueira Eberlin.</p> <p>Referências Bibliográficas: f. 43-45.</p> <p>1. Espectrometria De Massas. 2. óleos Lubrificantes Automotivos. 3. Quimiometria. I. Eberlin, Marcos Nogueira, <i>orientador(a)</i>. II. Título.</p>
-------	--

Bibliotecário(a) Responsável: Maria Gabriela Brandi Teixeira - CRB 8/6339

Folha de Identificação da Agência de Financiamento

Autor: Caroline Pais de Carvalho

Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia

Título do Trabalho: Espectrometria de massas como ferramenta de verificação de qualidade em óleos lubrificantes automotivos

O presente trabalho foi realizado com o apoio de ¹:

- CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
- CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
- FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
- Instituto Presbiteriano Mackenzie/Isenção integral de Mensalidades e Taxas
- MACKPESQUISA - Fundo Mackenzie de Pesquisa
- Empresa/Indústria:
- Outro:

¹ **Observação:** caso tenha usufruído mais de um apoio ou benefício, selecione-os.

Folha de Identificação da Agência de Financiamento

Autor: Caroline Pais de Carvalho

Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia

Título do Trabalho: Espectrometria de massas como ferramenta de verificação de qualidade em óleos lubrificantes automotivos

O presente trabalho foi realizado com o apoio de ¹:

- CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
- CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
- FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
- Instituto Presbiteriano Mackenzie/Isenção integral de Mensalidades e Taxas
- MACKPESQUISA - Fundo Mackenzie de Pesquisa
- Empresa/Indústria:
- Outro:

¹ **Observação:** caso tenha usufruído mais de um apoio ou benefício, selecione-os.

CAROLINE PAIS DE CARVALHO

ESPECTROMETRIA DE MASSAS COMO FERRAMENTA DE VERIFICAÇÃO
DE QUALIDADE EM ÓLEOS LUBRIFICANTES AUTOMOTIVOS

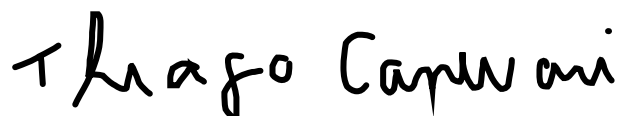
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia da Universidade Presbiteriana Mackenzie, como requisito parcial à obtenção de título de Mestre em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia.

Aprovada em 15 de agosto de 2022

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Marcos Nogueira Eberlin
Universidade Presbiteriana Mackenzie



Prof. Dr. Thiago da Cruz Canevari
Universidade Presbiteriana Mackenzie



Prof. Dr.a Andreia de Melo Porcari
Universidade São Francisco

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a uma das pessoas mais especiais em minha vida, Philippe Carvalho, que além de meu irmão de sangue e alma sempre foi um dos meus maiores incentivadores na busca do conhecimento.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Marcos Nogueira Eberlin, pela oportunidade a mim conferida, muito obrigada pela confiança, amizade e por sua ajuda em cada passo do caminho.

A todos meus colegas do laboratório **MackMass** pela companhia e ajuda durante todo esse período de pesquisa.

À minha família, em especial os meus pais, Jarbas e Eunice, que se dedicaram muito para que meus primeiros passos fossem dados, vocês são responsáveis diariamente pelas minhas conquistas, muito obrigada pelo extenso patrocínio!!

As minhas amigas-irmãs, que em momento algum duvidaram de mim e sempre me encorajaram a ser melhor e nunca desistir, em especial Gabriele de Carvalho Pereira e Jessika Balik Zeller obrigada por tornar minha caminhada mais leve e muito menos solitária.

Ao Alexandre Decimoni, que mesmo com muitos surtos e lágrimas não saiu do meu lado em momento algum, obrigada por sempre me motivar, você faz parte de cada vitória e sonho meu.

À Universidade Presbiteriana Mackenzie pela infraestrutura provida.

À CAPES pelo apoio financeiro que possibilitou o desenvolvimento deste trabalho.

CITAÇÃO

“Só posso dizer que é preciso ficar do lado dos amigos mesmo nos piores momentos. E segurar a mão deles nas horas mais dolorosas. Sua vida se define por quem segura a sua mão. Ou pela mão de quem você decide segurar.”

(Taylor Jenkins Reid)

RESUMO

Os óleos lubrificantes desempenham um papel fundamental para o funcionamento de veículos automotivos. As técnicas empregadas para o monitoramento dos parâmetros de qualidade destes óleos são voltadas para a análise físico-química, sendo a viscosidade a principal característica a ser analisada. Atualmente, a Agência Nacional de Petróleo (ANP) emprega análises que não são suficientes para a avaliação da composição de óleos lubrificantes. Em seu relatório mais recente, publicado em dezembro de 2021, a ANP reprovou 14,3% dos óleos sintéticos estudados, devido à existência de óleos minerais presentes na mistura, utilizando apenas a técnica de infravermelho. A espectrometria de massas é uma técnica empregada como ferramenta de controle de qualidade e análises forenses no mundo todo, demonstrando ser uma técnica promissora para identificação e diferenciação de óleos minerais e sintéticos. Este projeto tem como objetivo diferenciar amostras de óleos minerais e sintéticos através de seu perfil de massas através da técnica de *electrospray* (ESI-MS) no modo positivo e tratamento quimiométrico dos dados pela análise de *Partial Least Squares – Discriminant Analysis* (PLS-DA). Foram analisadas 12 amostras de óleos lubrificantes, sendo 6 sintéticos e 6 minerais, os resultados obtidos com extratos aquosos em proporção de 1:1 de óleo e água apresentaram uma clara diferenciação dos perfis de massas obtidos, sendo agrupados e classificados com sucesso entre sintéticos, minerais e misturas através do método de PLS-DA. O método também se mostra eficaz para diferenciação de misturas de óleos minerais e sintéticos a partir de uma concentração de 1% em massa de óleos minerais em óleos sintéticos.

Palavras-chaves: Espectrometria de massas, Óleos Lubrificantes, Quimiometria

ABSTRACT

Lubricating oils play a fundamental role in the functioning of automotive vehicles. The techniques used to monitor the quality parameters of these oils are geared towards physical-chemical analysis, with viscosity being the main characteristic to be analyzed. Currently, the National Petroleum Agency (ANP) uses analyzes that are not sufficient to evaluate the composition of lubricating oils. In its most recent report, published in December 2021, the ANP disapproved of 14.3% of the synthetic oils studied, due to the existence of base oils present in the mixture, using only the infrared technique. Mass spectrometry is a technique used as a quality control tool and forensic analysis worldwide, proving to be a promising technique for the identification and differentiation of mineral and synthetic oils. This project aims to differentiate samples of mineral and synthetic oils through their mass profile through the electrospray technique (ESI-MS) in positive mode and chemometric treatment of the data by Partial Least Squares – Discriminant Analysis (PLS-DA). 12 samples of lubricant oils were analyzed, between them 6 samples of mineral oil and 6 samples of synthetic oil, the results obtained with aqueous extracts in a 1:1 ratio of oil and water showed a clear differentiation of the obtained mass profiles, being successfully grouped and classified between synthetics, minerals and mixtures through the PLS-DA method. The method also proves to be effective for differentiating mixtures of mineral and synthetic oils from a concentration of 1% by mass of mineral oils in synthetic oils.

Keywords: Mass Spectrometry, Lubricant Oils, Chemometrics

LISTA DE ABREVIACOES

ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gs Natural e Biocombustveis
API	<i>American Petroleum Institute</i>
ATR	<i>Attenuated total reflectance</i>
ESI	<i>Electrospray Ionization</i>
FT-IR	<i>Fourier Transform Infrared Spectrophotometer</i>
MS	<i>Mass Spectrometry</i>
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
PAG	Polialquilenoglicóis
PAO	Polialfaolefinas
PLS-DA	<i>Partial Least Squares – Discrimant Analysis</i>
POE	Poliol ster
SAE	<i>Society of Automotive Engineers</i>
VIP	<i>Variable Importance in Projection</i>
W	<i>Winter</i>

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Distribuição das frações de hidrocarbonetos em petróleo.	16
Figura 2. Viscosidade apresentadas pelos óleos de acordo com a norma SAE em função da temperatura ambiente..	19
Figura 3. Componentes básicos de um espectrômetro de massas.	22
Figura 4. Sistema ESI - processo de dessolvatação e transferência dos íons para a fase gasosa.	23
Figura 5. Modos de Vibração Simétrico e Assimétrico..	24
Figura 6. ESI-MS (+) Óleo Mineral - Amostra 1	31
Figura 7. ESI-MS (+) Óleo Mineral - Amostra 2	31
Figura 8. ESI-MS (+) Óleo Mineral - Amostra 3	31
Figura 9. ESI-MS (+) Óleo Mineral - Amostra 4	32
Figura 10. ESI-MS (+) Óleo Mineral - Amostra 5	32
Figura 11. ESI-MS (+) Óleo Mineral - Amostra 6	32
Figura 12. ESI-MS (+) Óleo Sintético - Amostra 7.	33
Figura 13. ESI-MS (+) Óleo Sintético - Amostra 8.	33
Figura 14. ESI-MS (+) Óleo Sintético - Amostra 9.	34
Figura 15. ESI-MS (+) Óleo Sintético - Amostra 10.	34
Figura 16. ESI-MS (+) Óleo Sintético - Amostra 11.	34
Figura 17. ESI-MS (+) Óleo Sintético - Amostra 12.	35
Figura 18. Espectro FTIR-ATR do óleo mineral (laranja) e óleo sintético (azul).	35
Figura 19. Espectros de NMR obtidos para o óleo mineral (verde) e sintético (violeta).	36
Figura 20. Análise de VIP Scores por PLS-DA	37
Figura 21. Validação do método por análise de PLS-DA	37
Figura 22. Covariância entre os grupos dos óleos minerais (vermelho) e sintéticos (verde) por análise de PLS-DA	38
Figura 23. ESI-MS (+) Mistura 1% Óleo Mineral em Óleo Sintético	39
Figura 24. ESI-MS (+) Mistura 5% Óleo Mineral em Óleo Sintético	39
Figura 25. ESI-MS (+) Mistura 10% Óleo Mineral em Óleo Sintético	39
Figura 26. ESI-MS (+) Mistura 20% Óleo Mineral em Óleo Sintético	40
Figura 27. ESI-MS (+) Mistura 40% Óleo Mineral em Óleo Sintético	40
Figura 28. ESI-MS (+) Mistura 80% Óleo Mineral em Óleo Sintético	40

Figura 29. Covariância entre os grupos: Óleo mineral (Vermelho), Óleo Sintético (Verde) e Misturas (Azul).....41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tipos de aditivos em óleos lubrificantes e suas finalidades.	17
Tabela 2. Dados óleos lubrificantes utilizados	27
Tabela 3. Parâmetros de Aquisição de dados ESI-MS	29

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 ÓLEOS LUBRIFICANTES AUTOMOTIVOS	14
2.2 PROCESSOS DE SÍNTESE DE ÓLEOS LUBRIFICANTES SINTÉTICOS	14
2.3 PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE ÓLEOS LUBRIFICANTES MINERAIS	16
2.4 ADITIVOS UTILIZADOS EM ÓLEOS AUTOMOTIVOS.....	17
2.5 CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEOS AUTOMOTIVOS	19
2.5.1 Viscosidade SAE J300.....	19
2.5.2 Ponto de Fulgor	20
2.5.3 Corrosividade	20
2.5.4 Análise Espectroscópica.....	20
2.6 NOVAS ABORDAGENS ANALÍTICAS PARA CONTROLE DE QUALIDADE DE ÓLEOS LUBRIFICANTES	20
2.6.1 Espectrometria de Massas (ESI-MS).....	21
2.6.2 Ressonância Magnética Nuclear (NMR).....	23
2.6.3 Espectroscopia no Infravermelho com Reflectância Total Atenuada (FTIR- ATR)	24
3 OBJETIVOS	25
3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
3.2 JUSTIFICATIVA	25
4 METODOLOGIA.....	27
4.1 AMOSTRAS.....	27
4.2 ESPECTROMETRIA DE MASSAS (ESI-MS)	28
4.3 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (NMR).....	29
4.4 INFRAVERMELHO (FTIR-ATR).....	29

4.5 TRATAMENTO QUIMIOMÉTRICO DOS DADOS OBTIDOS	29
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
6 CONCLUSÕES.....	42
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43

1 INTRODUÇÃO

Com o advento da indústria automotiva e suas necessidades, a utilização de lubrificantes para a melhoria do desempenho de automóveis se faz imprescindível. A legislação e fiscalização de óleos lubrificantes está descrita na lei 11097 de 13 de janeiro de 2015, onde são descritos os atributos requeridos e os parâmetros a serem testados para esses óleos.

Dentro dos parâmetros existentes, a viscosidade é um dos mais importantes, por ser a principal forma de verificação e controle de qualidade de óleos lubrificantes. Ela atua como indicador para a contaminação dos óleos por substâncias insolúveis e oxidação dos produtos (BORIN; POPPI, 2004).

Técnicas que medem as propriedades físico-químicas, mas não determinam composição, podem ser utilizadas como mecanismo para a adulteração de óleos lubrificantes. A adulteração mais comum envolve a mistura de óleos minerais com os sintéticos, visando reduzir o custo e aumentar o lucro de venda desse produto. Este tipo de mistura não é detectável pelos métodos de análise empregados atualmente pela ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis).

A ANP realiza monitoramentos de forma aleatória para verificação dos parâmetros de qualidade requeridos por lei para óleos lubrificantes. Este documento é publicado duas vezes ao ano, onde são analisados os seguintes parâmetros físico-químicos: Teor de elementos: Cálcio, Magnésio, Zinco, Fósforo e Molibdênio; Viscosidade Cinemática a 40°C e 100°C; Índice de Viscosidade; Viscosidade dinâmica à baixa temperatura; Ponto de Fulgor; Ponto de Fluidez; Perda por evaporação; Viscosidade a alta temperatura e alto cisalhamento; Corrosividade ao cobre; Índice de Basicidade; Cinzas Sulfatadas e Espectroscopia de Infravermelho. No último boletim publicado pela ANP, em dezembro de 2021, 13,2% das amostras coletadas foram reprovadas em algum parâmetro de análise (ANP, 2021).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ÓLEOS LUBRIFICANTES AUTOMOTIVOS

Por definição, lubrificante é qualquer substância capaz de reduzir a fricção e o atrito entre duas peças. Os primeiros usos de lubrificantes datam de 4000 a. C., na Mesopotâmia, contudo seu emprego na indústria automotiva tem início na década de 1930. Os aditivos, utilizados para promover melhorias de desempenho, passaram a ser utilizados a partir de 1960, para motores a gasolina, e 1970, para motores a diesel (CAINES; HAYCOCK; HILLIER, 2004).

Os óleos lubrificantes na indústria automobilística têm diversas aplicações no sistema do motor do carro, dentre elas:

- Prevenção do atrito e desgaste de peças móveis;
- Evitar a formação de depósitos na câmara de combustão;
- Prevenção contra a ferrugem e corrosão;
- Neutralização dos ácidos gerados na combustão devido ao teor de enxofre do combustível;
- Evitar a formação de verniz e borra;
- Auxílio no sistema de arrefecimento do veículo;
- Vedação e redução dos choques mecânicos dos pistões do motor.

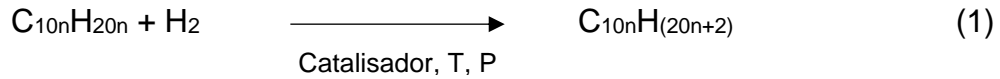
Desde o início de sua aplicação, os óleos lubrificantes têm sido utilizados para o aumento de rendimento, desempenho, durabilidade e reduções de custos de operação e em manutenções. Os óleos lubrificantes são classificados conforme sua origem e obtenção, que pode ser: mineral, semissintética ou sintética.

2.2 PROCESSOS DE SÍNTESE DE ÓLEOS LUBRIFICANTES SINTÉTICOS

Com o aumento da demanda industrial e, principalmente, militar por lubrificantes aptos a performar em condições adversas, foram desenvolvidos óleos lubrificantes a partir de síntese química, ou seja, óleos sintéticos (CARRETEIRO; BELMIRO, 2006). Os processos para a obtenção dos óleos sintéticos mais utilizados na indústria automobilística são descritos a seguir:

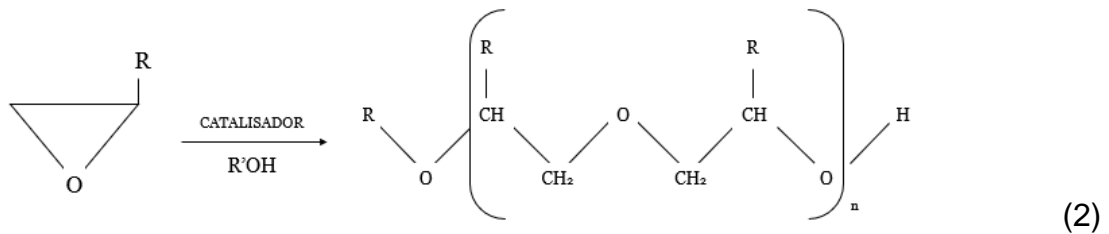
- Oligômeros de Olefina (Poliolefinas – PAO's)

É uma base sintética, produzida a partir da combinação de duas ou mais moléculas de 1-deceno em oligômeros de cadeia curta, na presença de hidrogênio a alta pressão (CARRETEIRO; BELMIRO, 2006). São estruturas compostas por hidrocarbonetos, sem a presença de metais, conforme é mostra na equação 1.



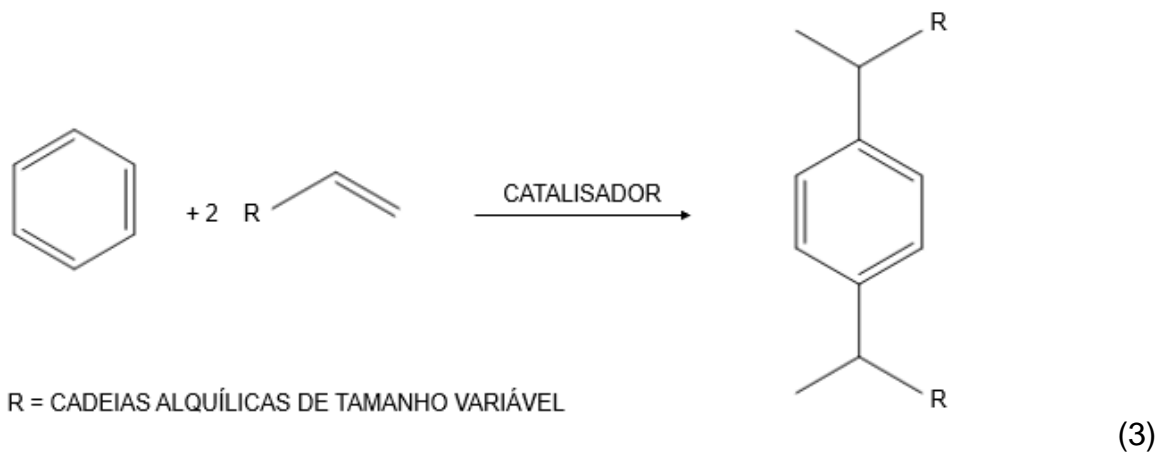
- Poliglicóis (Polialquilenoglicóis – PAG)

Estes polímeros são sintetizados a partir do óxido de etileno ou óxido de propileno, sendo amplamente utilizados como modificadores de viscosidade (CARRETEIRO; BELMIRO, 2006). Eles são sintetizados na presença de catalisadores e álcool, conforme a equação 2.



R = Alquilados Aromáticos

São sintetizados a partir de uma reação de um núcleo aromático e uma olefina, na presença de catalisador, conforme demonstra a equação 3. Esta base sintética possui algumas limitações de viscosidade, porém, ainda assim, é amplamente utilizada para fabricação de lubrificantes automotivos (CARRETEIRO; BELMIRO, 2006).



2.3 PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE ÓLEOS LUBRIFICANTES MINERAIS

Os óleos lubrificantes minerais são obtidos a partir da combinação de óleos básicos – aqueles retirados diretamente do refino do petróleo – com aditivos para melhoramento e aplicabilidade do óleo como lubrificante. O petróleo é composto, basicamente, de Carbono (C) e Hidrogênio (H), formando hidrocarbonetos com cadeias de diversos tamanhos, desta forma, as propriedades do óleo mineral estão diretamente relacionadas à natureza do petróleo. As principais cadeias de hidrocarbonetos estão apresentadas na figura 1 (CARRETEIRO; BELMIRO, 2006).

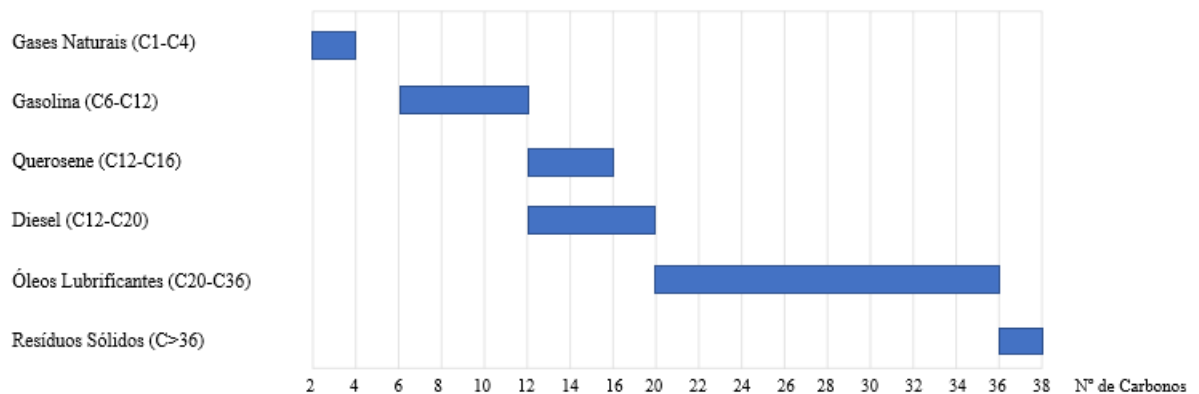


Figura 1. Distribuição das frações de hidrocarbonetos em petróleo.

Fonte: ADAPTADO (SAKARI et al., 2008).

Os óleos minerais utilizados para fim de lubrificação são oriundos dos petróleos naftênicos e parafínicos. Na indústria automobilística, o *American Petroleum Institute (API)* determina o sistema de classificação para óleos minerais básicos, sendo parâmetros físico-químicos de qualidade adotados em todas as refinarias do mundo. Os parâmetros utilizados são: Teor de Enxofre, Teor de Saturados e Índice de Viscosidade.

A principal forma de obtenção de óleos minerais é através de tratamentos com hidrogênio. O processo é dividido em três principais etapas:

1. Hidrocraqueamento: neste processo são adicionados catalisadores que, com alta pressão, são craqueados e convertidos em compostos isoparafínicos;
2. Hidroisomerização: as parafinas formadas por cadeias longas são isomerizadas em isoparafinas menores e ramificadas.
3. Hidroacabamento: adição de H₂ a alta pressão para saturação das cadeias, promovendo maior estabilidade à oxidação.

2.4 ADITIVOS UTILIZADOS EM ÓLEOS AUTOMOTIVOS

Os aditivos químicos adicionados aos óleos, minerais e sintéticos, são compostos que buscam melhorar o desempenho do lubrificante e lhe conceder novas características, bem como, suprimir características indesejadas (CARRETEIRO; BELMIRO, 2006).

Existe uma vasta gama de produtos utilizados para aditivos de lubrificantes, podendo ser classificados de acordo com suas finalidades, conforme é mostrado na tabela 1.

Tabela 1. Tipos de aditivos em óleos lubrificantes e suas finalidades.

Tipo de Aditivo	Função
Detergentes	São estruturas tensoativas que tem por finalidade manter limpas as peças do motor. Usualmente é misturado com álcalis para neutralização dos ácidos formados na combustão no motor.

Dispersantes	São estruturas que possuem em sua cadeia Nitrogênio, Oxigênio e Enxofre, que impedem a formação de compostos indesejados, como fuligem e borras.
Antioxidantes e Passivadores de Metais	São aditivos compostos, principalmente, por fenóis estericamente bloqueados e aminas aromáticas secundárias. Esta classe de aditivo tem por finalidade, o retardo de reações do óleo com o oxigênio presente no ar, evitando a oxidação e o espessamento do óleo.
Agentes Antidesgaste	Devido ao constante atrito entre peças metálicas dentro de um motor, os agentes antidesgaste, formam um filme protetor, aumentando a vida útil da peça e diminuindo o consumo de energia.
Agentes de Extrema Pressão	São aditivos empregados para sistemas de altas temperaturas (>500°C), onde o aditivo reage com a superfície do metal formando um filme protetor para diminuição do atrito entre peças metálicas.
Melhoradores de Índice de Viscosidade	São aditivos utilizados para modificar as propriedades físicas dos óleos, melhorando a viscosidade conforme ocorre variação da temperatura. Diversos compostos químicos são usados para esta finalidade, entre eles: poliisobutenos, polimetacrilatos, copolímeros de vinil-acetato, copolímeros de olefinas, poliacrilatos e poliestirenos alcoilados.
Inibidores de Corrosão	São aditivos que protegem peças metálicas e não-metálicas de ações do oxigênio e ácidos formados durante a combustão. Alguns inibidores possuem o mecanismo de ação para neutralizar os ácidos e outros formam uma barreira protetora entre a superfície do material e os elementos de ataque.

Fonte: ADAPTADO(CARRETEIRO; BELMIRO, 2006) .

2.5 CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEOS AUTOMOTIVOS

2.5.1 Viscosidade SAE J300

A viscosidade de um fluido é denominada como a propriedade que determina o valor de resistência ao cisalhamento. Esta característica é dada pela interação entre as moléculas do fluido.

A viscosidade de um óleo lubrificante é a sua característica de maior importância. Em 1911, a *Society of Automotive Engineers* (SAE) reconheceu pela primeira vez essa importância e estabeleceu o primeiro sistema de classificação de óleos de motor através da viscosidade. Em 1933, foi introduzido os primeiros óleos de grau *Winter* (W), onde a viscosidade dos fluidos era determinada em 0°F. Em 1962, a norma SAE J300 foi oficializada e mundialmente utilizada, estabelecendo que quanto maior o índice de viscosidade SAE, mais viscoso é o óleo lubrificante (CARRETEIRO; BELMIRO, 2006).

A classificação SAE para óleos lubrificantes está relacionada à temperatura normal de funcionamento do motor após o aquecimento. Os óleos lubrificantes que atendem apenas um grau de viscosidade, são chamados de monograu (exemplo: 10W), desta forma, os óleos lubrificantes que atendem à mais de um grau de viscosidade, são denominados de multigrau ou multiviscoso (exemplo: 10W30). A figura 2 ilustra os principais óleos conforme sua temperatura, pela norma SAE (ALMEIDA, 2012).

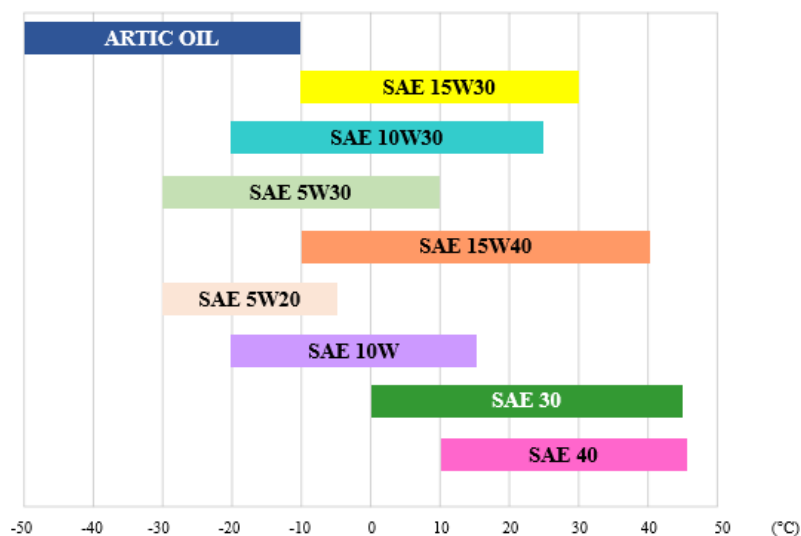


Figura 2. Viscosidade apresentadas pelos óleos de acordo com a norma SAE em função da temperatura ambiente. Fonte: ADAPTADO (ALMEIDA, 2012).

2.5.2 Ponto de Fulgor

O ponto de fulgor de um óleo é a temperatura mínima na qual, na presença de ar, o óleo se inflama produzindo um lampejo momentâneo. A informação do ponto de fulgor está atrelada à utilização do óleo com segurança, desta forma é possível determinar em quais situação de extrema temperatura este óleo poderá ser empregado. O ponto de fulgor de um óleo lubrificante está diretamente relacionado com a viscosidade do óleo, de modo que, o mais viscoso possui um maior ponto de fulgor.

2.5.3 Corrosividade

O ensaio de corrosão aplicado à óleos lubrificantes, é relativamente simples. Ele consiste na aplicação de uma gota de óleo sobre uma lâmina de cobre, a 100°C, por um período de 3 horas. Após o período de teste, as colorações da lâmina são avaliadas, onde se espera que haja menor variação para óleos puros (CARRETEIRO; BELMIRO, 2006).

2.5.4 Análise Espectroscópica

Essa análise envolve uma técnica aplicada à óleos lubrificantes com a intenção de analisar os metais presentes no óleo. Os metais são adicionados como aditivos para ação detergente, antioxidante, dentre outras. A análise espectroscópica é realizada pela técnica de espectroscopia de absorção atômica.

2.6 NOVAS ABORDAGENS ANALÍTICAS PARA CONTROLE DE QUALIDADE DE ÓLEOS LUBRIFICANTES

Na última década diversas pesquisas foram realizadas para aumentar a abrangência de análises realizadas em óleos lubrificantes automotivos, com o intuito de melhoria de processos e melhor elucidação das espécies presentes nos óleos.

As técnicas espectroscópicas utilizadas nos estudos propostos por diversos pesquisadores enfatizam a diferenciação na composição do óleo lubrificante usado e novo. Esta diferenciação pode ser realizada através do grau de oxidação do óleo observado pela técnica de

Infravermelho (FTIR), onde é possível observar as bandas referentes às ligações C-O de carboxilas e carbonilas. Quando associada a análises quimiométricas, a técnica de FTIR, também pode ser aplicada para predição da viscosidade dos óleos. (BASSBASI et al., 2013; CHIMENO-TRINCHET et al., 2020; SEJKOROVÁ et al., 2021; WOLAK et al., 2021). Conforme as normativas da ANP, a técnica de FTIR é usada para diferenciação de óleos minerais e sintéticos, sendo um parâmetro de aprovação, os espectros obtidos não são divulgados em boletins da ANP. (ANP, 2021)

A análise de Ressonância Magnética Nuclear (NMR) é uma análise mais sofisticada que, também pode ser utilizada para estudo da composição de óleos lubrificantes. Através desta análise, parâmetros de qualidade de óleos minerais e sintéticos podem ser analisados, dentre estes parâmetros é possível analisar o grau de oxidação de um óleo, a presença de contaminantes, e análise do envelhecimento do óleo. (BALLARI; BONETTO; ANOARDO, 2005; MONTANARI et al., 1998; RUDSZUCK et al., 2019) Apesar da técnica de NMR analisar a composição química de uma amostra e suas correlações de performance e características físico-químicas, a diferenciação entre óleos lubrificantes minerais e sintéticos em sua composição química e forma estrutural ainda não foram estudadas.

No estudo de petroleômica a Espectrometria de Massas (MS) é uma técnica já consolidada para caracterização de estruturas químicas. Diversos estudos direcionados mostram a eficiência da técnica para elucidação de amostras complexas como petróleo e seus derivados. (BARROW, 2010; BORISOV; KULIKOVA; ZAIKIN, 2019; CORILO et al., 2010; WALTERS; HIGGINS, 2020) A técnica de MS é muito versátil, isso se dá pela sua facilidade em analisar amostras de diferentes matrizes, pela possibilidade de acoplamento com técnicas de separação, como técnicas cromatográficas, dentre outras. Alguns estudos referentes à óleos lubrificantes já foram publicados no intuito de averiguar a composição química dos óleos e a composição de seus aditivos, porém ainda não foi observado um *fingerprint* para cada um dos grupos de óleos analisados, minerais e sintéticos. (ALBERICI et al., 2010; EBERLIN et al., 2009; GRIMMER; JACOB; NAUJACK, 1981; KUPAREVA et al., 2013)

2.6.1 Espectrometria de Massas (ESI-MS)

A espectrometria de massas é uma técnica analítica utilizada para estudar a razão massa carga (m/z) de um íon. Os primeiros experimentos utilizando essa tecnologia foram realizados

por J.J. Thomson no século XX e desde então diversos aprimoramentos foram feitos para melhoria da técnica (MILLIKAN, 1914). A figura 3 apresenta os componentes básicos de um espectrômetro de massas.

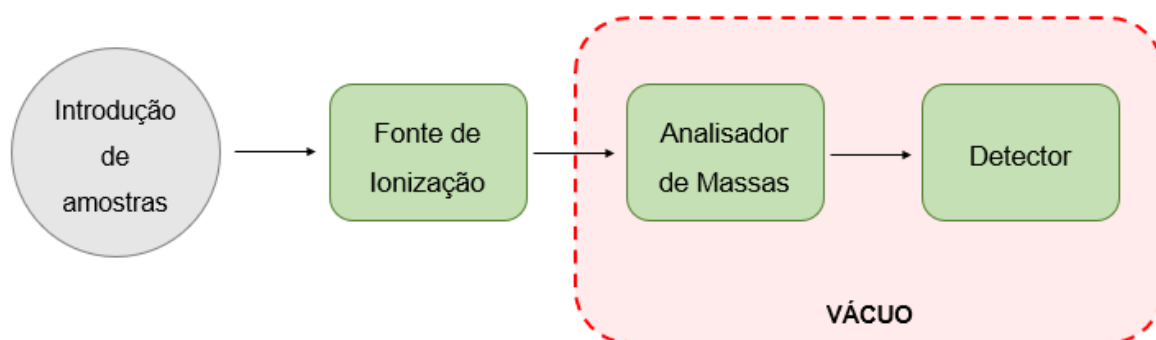


Figura 3. Componentes básicos de um espectrômetro de massas.

A introdução de amostras pode ocorrer como injeção direta ou utilizando métodos cromatográficos acoplados a técnica de MS que busca a separação prévia dos componentes de uma mistura. A injeção direta de amostras pode apresentar algumas dificuldades, como o efeito de supressão iônica, que se dá pela supressão do sinal de um íon de menos ionizável, quando comparado com um íon mais ionizável, este efeito ocorre devido à não separação dos componentes da amostra, porém a análise via injeção direta é mais rápida. (FISCHER, 2006)

A fonte de ionização é responsável pela ionização das moléculas do analito. Diferentes métodos de ionização podem ser empregados, conforme a massa do composto a ser analisado e a polaridade dos íons formados. A ionização das moléculas pode ocorrer através de: corrente elétrica, plasma, laser, ionização assistida por solvente, dentre outros. (HOFFMANN; STROOBANT, 2007)

O analisador de massas é o componente que promove a separação dos íons conforme a sua m/z . Cada analisador possui diferenças em termos de velocidade de varredura, resolução e exatidão. O último componente é detector, responsável pela detecção do íon que pode ocorrer por impacto ou por placas de indução. (LEE, 2012)

Na técnica de *Electrospray Ionization* (ESI-MS) a ionização se dá pela aplicação de voltagem no capilar onde flui o solvente com o analito. A voltagem aplicada tem como função neutralizar as cargas opostas causando um acúmulo de cargas na gotícula do solvente.

Conforme o solvente evapora, a densidade de carga da gotícula aumenta causando um fenômeno denominado explosão Coulômbica, onde ocorre a quebra das gotículas em gotas cada vez menores até a ejeção dos analitos para a fase gasosa (VENDRAMINI, 2016). A figura 4 mostra o esquema de ionização das amostras pela técnica de *electrospray*.

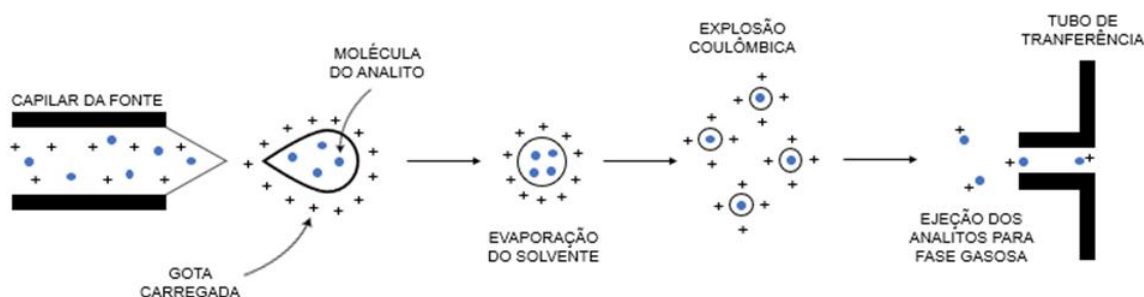


Figura 4. Sistema ESI - processo de dessolvatação e transferência dos íons para a fase gasosa.

2.6.2 Ressonância Magnética Nuclear (NMR)

A técnica espectroscópica de Ressonância Magnética Nuclear (NMR) é amplamente utilizada para elucidação de moléculas orgânicas, pois fornece informações sobre as ligações da molécula. O fenômeno de ressonância magnética ocorre quando núcleos ativos de um átomo alinhados com um campo magnético, absorvem energia de forma a mudar a orientação de *spin* de acordo com o campo aplicado (BREITMAIER, 2003).

A utilização da técnica de NMR para a caracterização de moléculas se deve ao fato de que nem todos os prótons de uma molécula possuem ressonância de mesma frequência. A alteração da frequência de um próton está diretamente relacionada com o ambiente químico que ela possui. Os prótons de uma molécula cercados por elétrons possuem um ambiente eletrônico diferente em relação a outros prótons (BREITMAIER, 2003).

Os elétrons que rodeiam os prótons atuam como um efeito de blindagem contra o campo magnético aplicado. A amplitude desta blindagem irá depender da densidade eletrônica ao redor do próton. Como cada um dos prótons de uma molécula está localizado em um ambiente químico diferente do outro, cada próton terá um efeito de blindagem levemente diferente,

resultando em uma frequência de ressonância diferente, permitindo, assim, a interpretação da molécula (BREITMAIER, 2003).

2.6.3 Espectroscopia no Infravermelho com Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR)

A técnica de espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) é a mais utilizada atualmente para avaliação de degradação dos óleos lubrificantes. Essa técnica estuda a vibração das moléculas, elucidando os grupos funcionais presentes em um composto. Tal análise fundamenta-se no estudo da interação fóton-matéria na região do infravermelho (100 a 10000 cm^{-1}).

A espectroscopia no infravermelho se baseia no estudo da absorção da radiação de diferentes frequências. As vibrações moleculares podem ocorrer de duas formas: por estiramento ou deformação angular, podendo ser simétricas ou assimétricas. Os tipos de vibrações estão ilustrados na figura 5 (GONÇALVES, 2012).

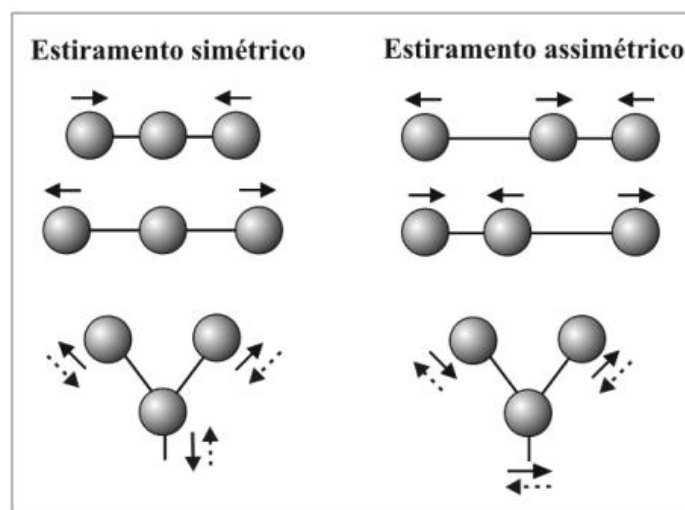


Figura 5. Modos de Vibração Simétrico e Assimétrico. FONTE: (SILVA, 2011).

3 OBJETIVOS

Este trabalho procura avaliar os perfis correspondentes dos extratos aquosos de óleos lubrificantes minerais e sintéticos por espectrometria de massas e a comparação com outras técnicas espectroscópicas.

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Aplicar a espectrometria de massas na diferenciação da composição característica em cada grupo de óleos lubrificantes, segundo sua origem, em minerais e sintéticos.
- Diferenciar os óleos minerais dos sintéticos através do estudo dos espectros apresentados.
- Comparação dos resultados obtidos por MS, NMR e FTIR-ATR como técnicas a serem aplicadas para controle de qualidade dos óleos inspecionados.
- Aplicar métodos quimiométricos para aplicação da técnica e análise estatística para elucidação dos resultados.
- Analisar diferentes frações de misturas de óleos minerais e sintéticos para estudo de adulterações.

3.2 JUSTIFICATIVA

Os métodos de análise de óleos empregados hoje, não são eficientes na prevenção de adulterações de óleos automotivos. A adulteração mais comumente realizada é a mistura de óleos minerais e sintéticos em diferentes proporções de forma a baratear o custo do produto.

As análises empregadas pela ANP, são extremamente focadas em características físico-químicas, não se atentando à composição específica do óleo. Conforme o último boletim do Programa de Monitoramento de Lubrificantes publicado em dezembro de 2021, 13,4% das amostras estudadas foram reprovadas por conter óleo mineral em sua composição (ANP, 2021). Esta análise realizada apenas com Espectroscopia do Infravermelho pode ser falha, já que a diferença das bandas apresentadas no espectro não é de grande discrepância.

Deste modo, este trabalho visa o emprego da espectrometria de massas para controle de qualidade dos óleos e ferramenta de verificação de adulterações através dos estudos dos perfis gerados por espectrometria de massas.

4 METODOLOGIA

4.1 AMOSTRAS

Foram utilizadas 12 amostras de óleos lubrificantes adquiridas comercialmente, sendo 6 amostras são de óleos sintéticos e 6 amostras de óleos minerais. A Tabela 2 concatena os dados dos óleos utilizados neste trabalho.

Tabela 2. Dados óleos lubrificantes utilizados

Número Amostra	Tipo de Óleo	Viscosidade	Fabricante
01	Mineral	20W50	A
02	Mineral	20W50	B
03	Mineral	20W50	C
04	Mineral	20W50	D
05	Mineral	20W50	E
06	Mineral	10W30	F
07	Sintético	5W30	G
08	Sintético	5W30	C
09	Sintético	5W30	A
10	Sintético	5W30	H
11	Sintético	5W30	I
12	Sintético	5W30	J

Para um conjunto de teste, foram realizadas misturas de óleos minerais e sintéticos para validação do método utilizado. As misturas foram realizadas nas proporções de 1, 5, 10, 20, 40

e 80% (m/m) de Óleo Mineral em Óleo Sintético. A extração aquosa das amostras seguiu o mesmo protocolo dos óleos puros.

4.2 ESPECTROMETRIA DE MASSAS (ESI-MS)

As espécies a serem analisadas por MS são facilmente ionizadas, com presença abundante de compostos nitrogenados provenientes do petróleo e precursores. (ALBERICI et al., 2010; EBERLIN et al., 2009) Assim, a extração aquosa dos óleos se mostrou uma forma eficaz para estudo das substâncias presentes nos óleos analisados.

Os parâmetros de obtenção para os extratos aquosos foram otimizados iniciando com proporção 1:2 Óleo:Água, devido a não utilização de solventes orgânicos para quebra da emulsão formada após a agitação para extração, foi considerado um volume maior da fase aquosa. Após os primeiros testes com a proporção 1:2, novas otimizações foram realizadas alterando a proporção de Óleo:Água para 1:1, os resultados obtidos com as duas proporções testadas não apresentaram diferenças de intensidade ou quantidade de íons no espectro. Desta forma, os experimentos foram realizados com proporção 1:1.

Em um funil de separação foram adicionados 10ml de água e 10ml de óleo, o funil foi submetido a agitação branda por, aproximadamente, 2 minutos, de forma a evitar a formação de emulsão. Após a agitação, a mistura permaneceu em repouso por 2 minutos, a fim de que as fases orgânica e aquosa se separassem. A porção aquosa foi colhida em um funil com papel de filtro e analisada por MS.

A aquisição dos dados de MS, foram realizadas através do equipamento, monoquadrupólo, LCMS-2020 (Shimadzu). Os espectros foram obtidos em modo de ionização positiva e negativa, porém a intensidade e quantidade dos íons no modo positivo apresentaram maiores diferenças entre os grupos de óleos analisados, sendo assim, mais interessantes para classificação e diferenciação entre os grupos. As análises ocorreram por injeção direta do extrato aquoso dos óleos. Os parâmetros para aquisição dos dados estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros de Aquisição de dados ESI-MS

Modo ESI	Positivo
Faixa de massas (m/z)	50 – 1000
Voltagem Detector	2 kV
Voltagem Interface	4,5 kV
Temperatura <i>Heat Block</i>	300°C
Fluxo de Gás N ₂	1,5 L.min ⁻¹
Fluxo de Injeção de Amostra	0,05 ml.min ⁻¹

As amostras foram injetadas no equipamento por 5 minutos, após o tempo de injeção foram obtidos os espectros médios para cada amostra.

4.3 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (NMR)

Foram pipetados 450µl do óleo a ser analisado e 50µl de clorofórmio deuterado. A mistura foi homogeneizada e condicionada em tubo próprio para NMR. As amostras foram analisadas em NMR (Nanalysis) de 100MHz e tratadas com o software MestRenova 14.1. Os espectros foram obtidos em um intervalo de 0 a 14ppm, com a soma de 128 scans por espectro, em duplicata.

4.4 INFRAVERMELHO (FTIR-ATR)

Os espectros de FTIR-ATR foram obtidos pela aplicação de uma gota de óleo sobre a fonte de ATR do espectrômetro IRAffinity-1 (Shimadzu). Cada espectro foi obtido com a soma de 64 scans, em um intervalo de 4000-500 cm⁻¹, em duplicata. Os espectros obtidos foram tratados com software KnowItAll Spectroscopy Edition.

4.5 TRATAMENTO QUIMIOMÉTRICO DOS DADOS OBTIDOS

O tratamento dos dados foi realizado a partir do *software* Metaboanalyst 5.0, de forma multivariada por PLS-DA (*Partial Least Squares – Discriminant Analysis*). Os parâmetros de

tratamento estatístico dos dados utilizados foram: Normalização por soma; Transformação logarítmica dos dados e escalamento por Pareto.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros de massas encontrados para os óleos minerais estão apresentados nas figuras 6-11.

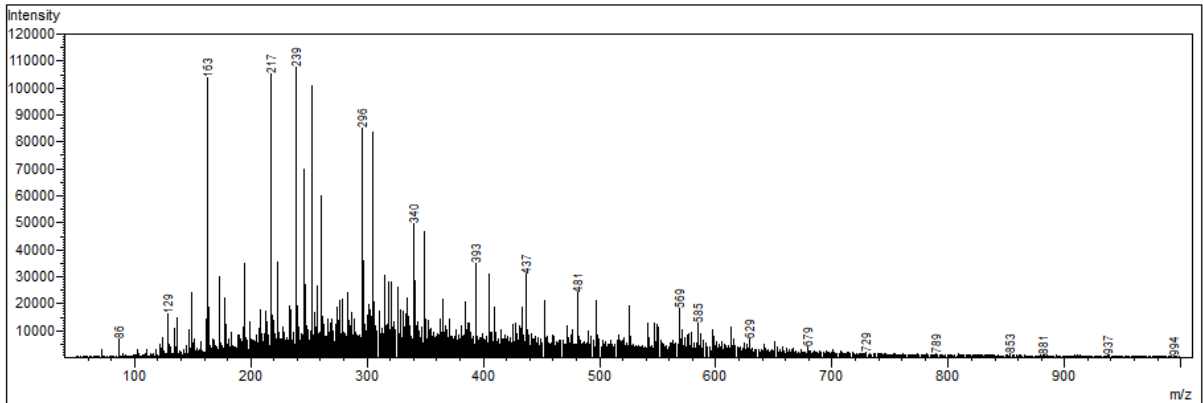


Figura 6. ESI-MS (+) Óleo Mineral - Amostra 1

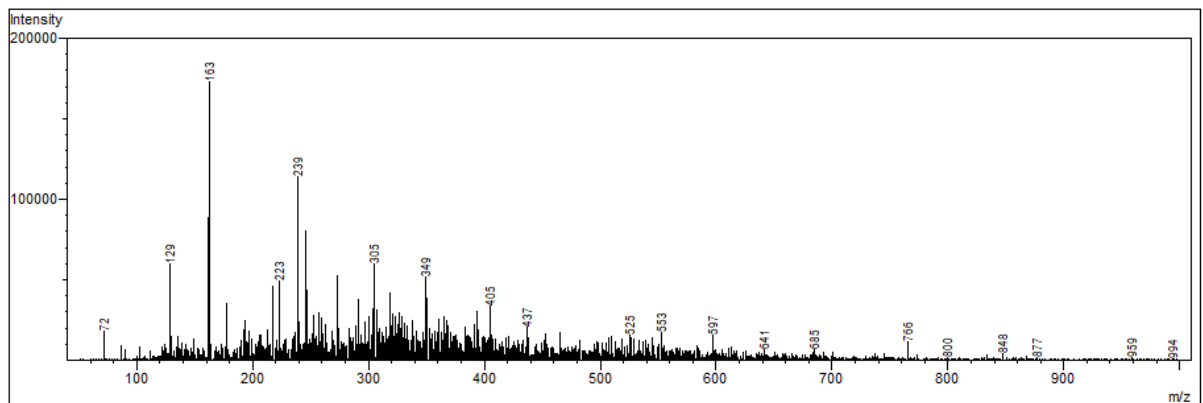


Figura 7. ESI-MS (+) Óleo Mineral - Amostra 2

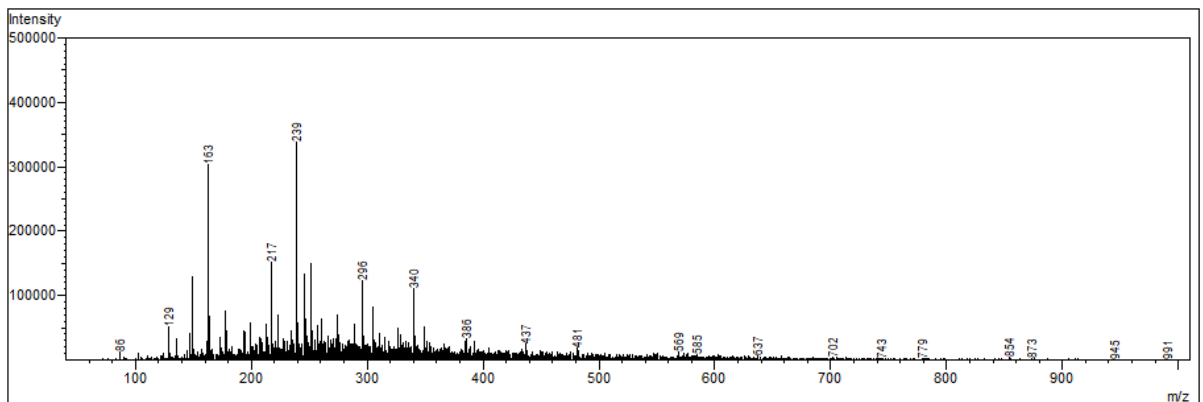


Figura 8. ESI-MS (+) Óleo Mineral - Amostra 3

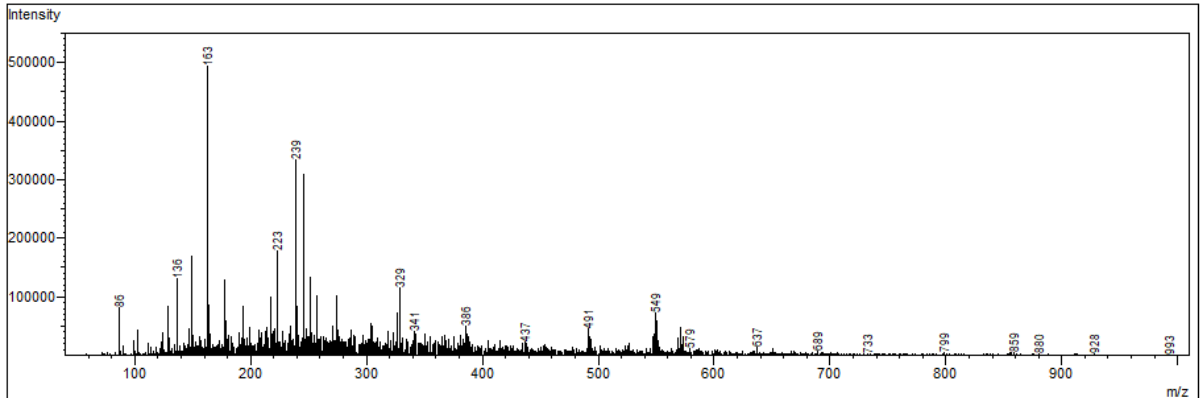


Figura 9. ESI-MS (+) Óleo Mineral - Amostra 4

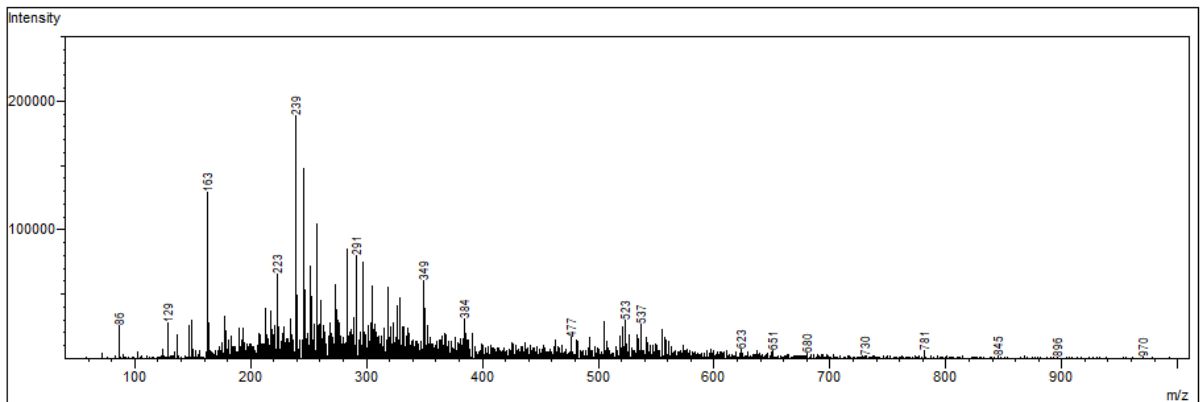


Figura 10. ESI-MS (+) Óleo Mineral - Amostra 5

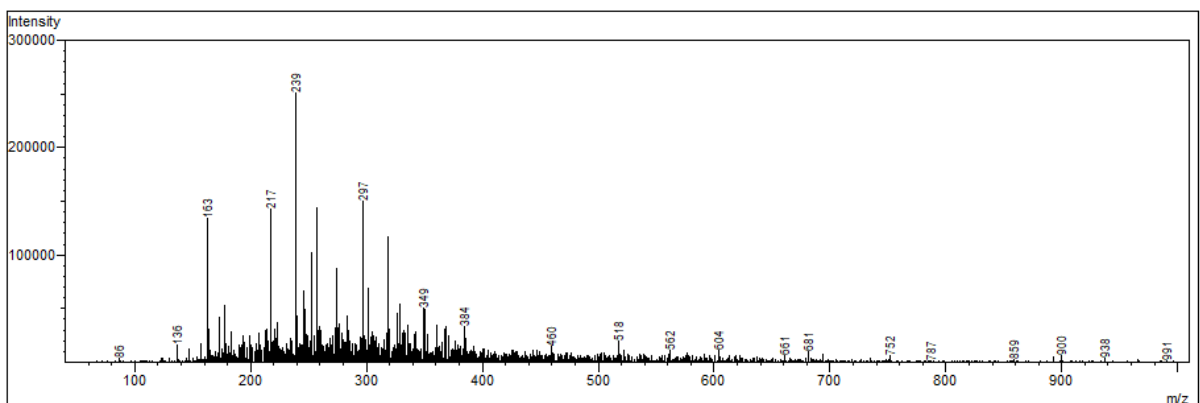


Figura 11. ESI-MS (+) Óleo Mineral - Amostra 6

Os espectros encontrados para os óleos minerais apresentam muitas similaridades, ainda que sendo de diferentes fornecedores. Devido à óleos minerais serem misturas mais complexas, muitos íons estão presentes em sua composição, estes íons são provenientes do refino do óleo e aditivos automotivos.

Os espectros obtidos para os óleos sintéticos estão apresentados nas figuras 12-18.

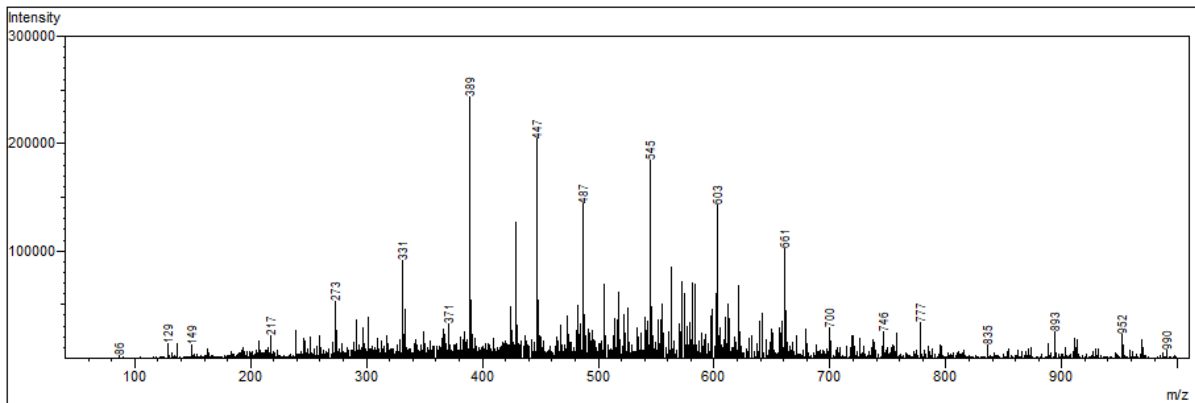


Figura 12. ESI-MS (+) Óleo Sintético - Amostra 7.

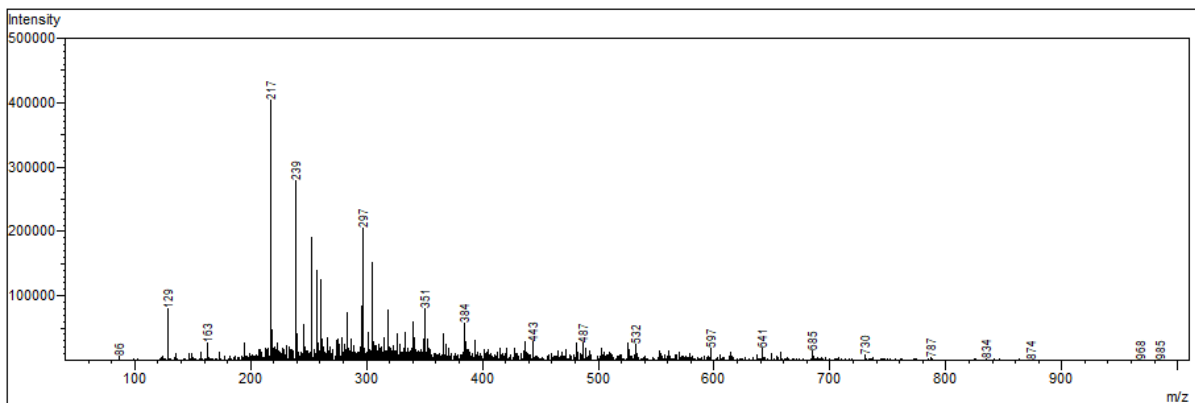


Figura 13. ESI-MS (+) Óleo Sintético - Amostra 8.

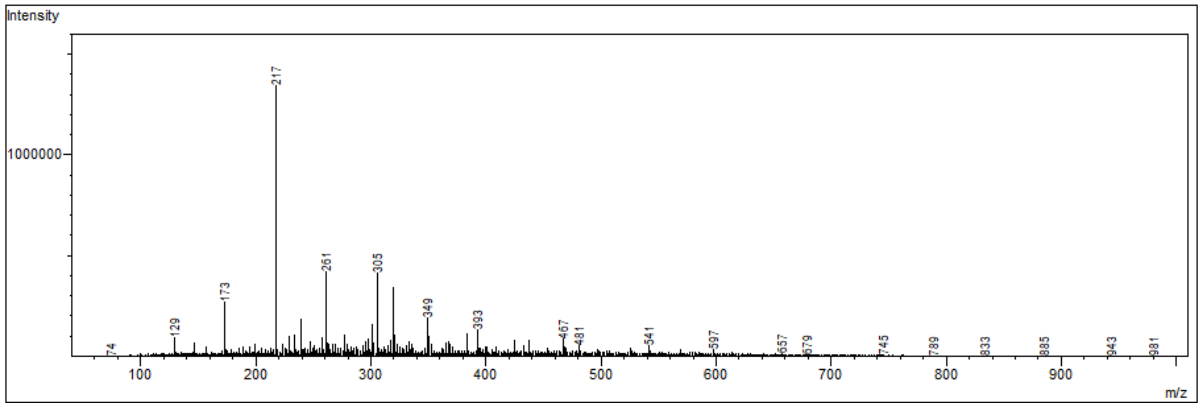


Figura 14. ESI-MS (+) Óleo Sintético - Amostra 9.

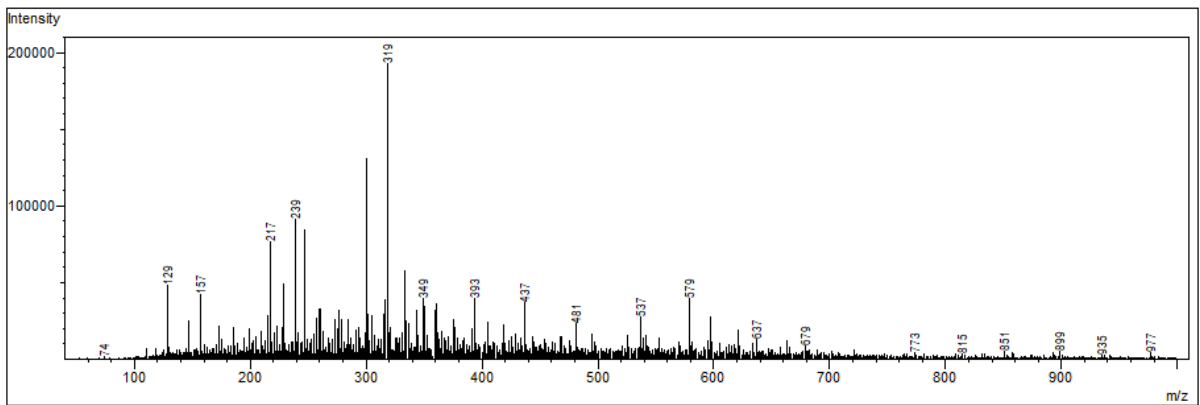


Figura 15. ESI-MS (+) Óleo Sintético - Amostra 10.

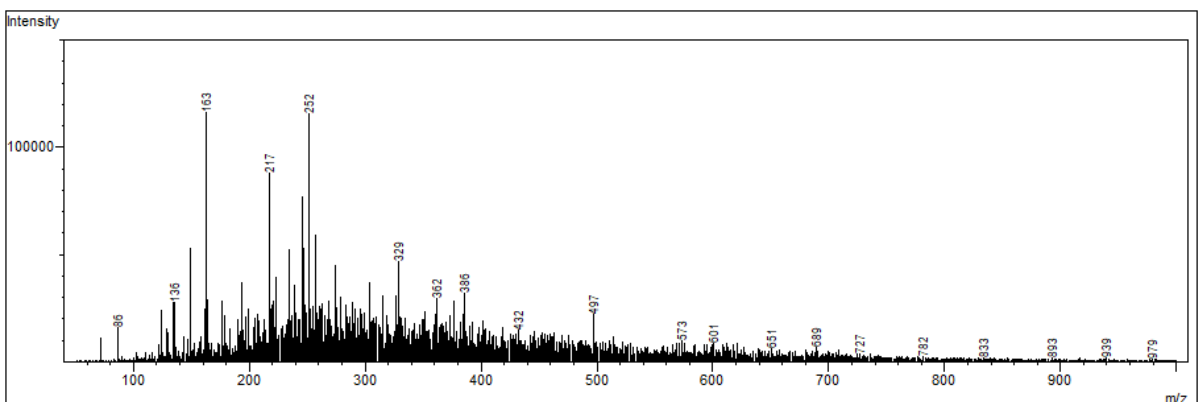


Figura 16. ESI-MS (+) Óleo Sintético - Amostra 11.

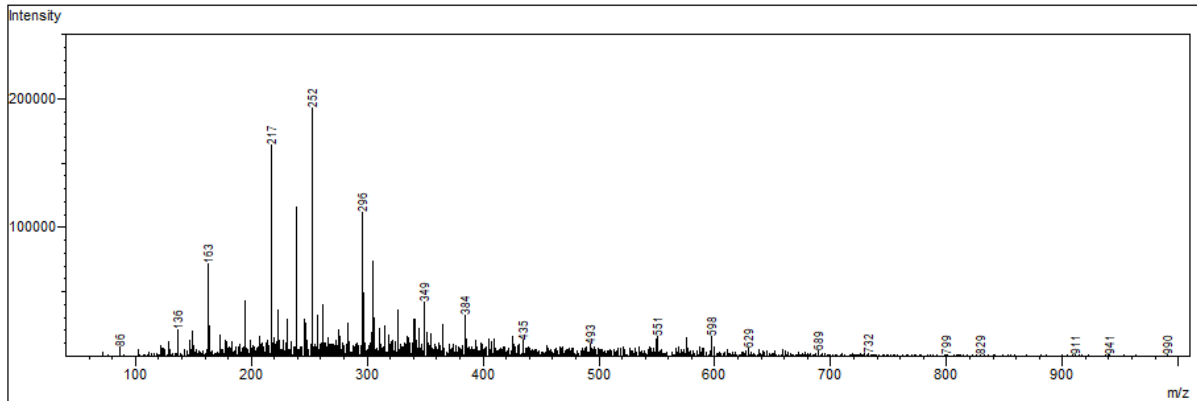


Figura 17. ESI-MS (+) Óleo Sintético - Amostra 12.

Os espectros obtidos para os óleos sintéticos apresentaram algumas diferenças entre si, muito mais visíveis do que os óleos minerais. Os óleos minerais apresentam uma maior quantidade de íons em seu espectro, por se tratar de um processo de refino e partirem de uma base mais complexa. Enquanto os óleos sintéticos possuem uma menor quantidade de íons por se tratar de um processo de síntese. A amostra 8 se trata de óleo sintético de alta aditivção, para desempenho automobilístico superior, desenvolvido para motores turbo.

Para análise de FTIR-ATR foram utilizadas as amostras 1 (óleo mineral) e 9 (óleo sintético), pois apresentaram maior diferença nos espectros de MS. Os resultados obtidos estão ilustrados na figura 18.

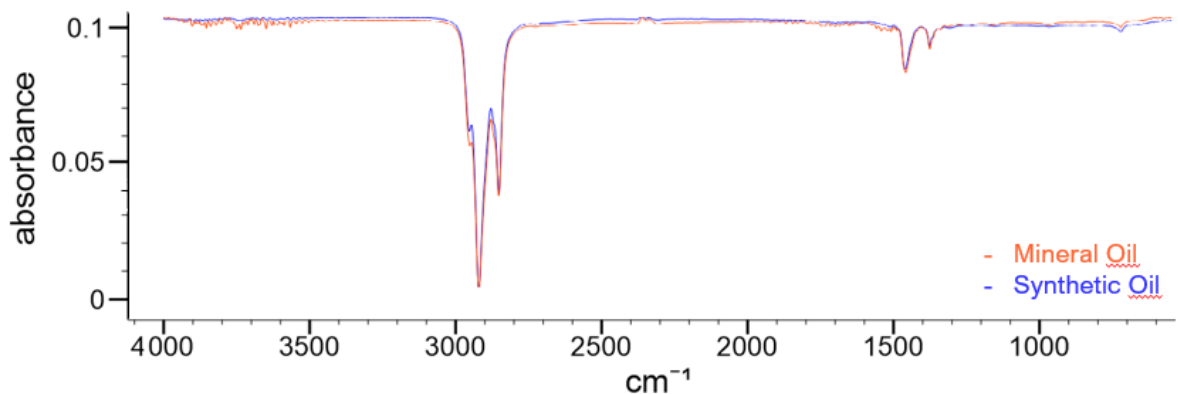


Figura 18. Espectro FTIR-ATR do óleo mineral (laranja) e óleo sintético (azul).

As bandas apresentadas no espectro de infravermelho são provenientes de ligações C-H, típicas de hidrocarbonetos ($-\text{CH}_3$ 2900 cm^{-1} e 1380 cm^{-1} ; $-\text{CH}_2$ 2800 cm^{-1} e 1470 cm^{-1}), onde nenhuma banda característica pode ser apresentada para a diferenciação dos óleos.

As mesmas amostras utilizadas para a técnica de FTIR-ATR, foram submetidas à análise de NMR (amostras 1 e 9). Os resultados obtidos estão apresentados na figura 19. Os deslocamentos químicos se apresentaram da forma esperada, com sinais referentes às ligações C-H comuns de hidrocarbonetos. Utilizando apenas a técnica de NMR não é possível fazer a diferenciação de óleos minerais e sintéticos.

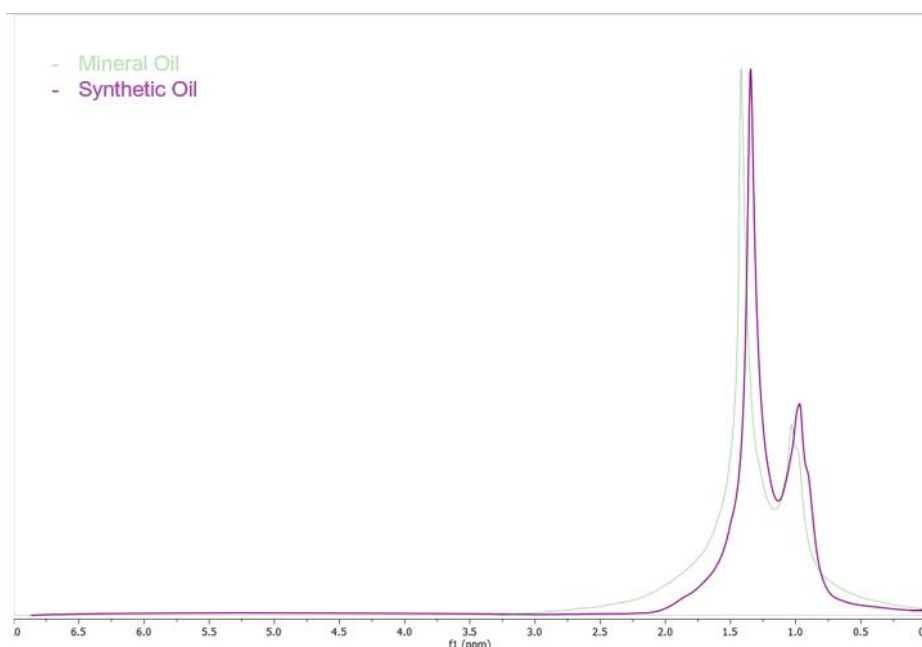


Figura 19. Espectros de NMR obtidos para o óleo mineral (verde) e sintético (violeta).

Os resultados dos espectros de massas foram submetidos ao tratamento quimiométrico para agrupamento e tratamento estatístico dos dados. A análise de *Variance Importance in Projection* (VIP Scores) foi realizada para determinação dos 10 íons de maior importância presente em cada um dos grupos de amostras, conforme a figura 20, é possível observar que não existem íons em comum entre os 10 íons de maior importância nos dois grupos de óleos analisados, que possuem uma variedade muito distinta entre eles.

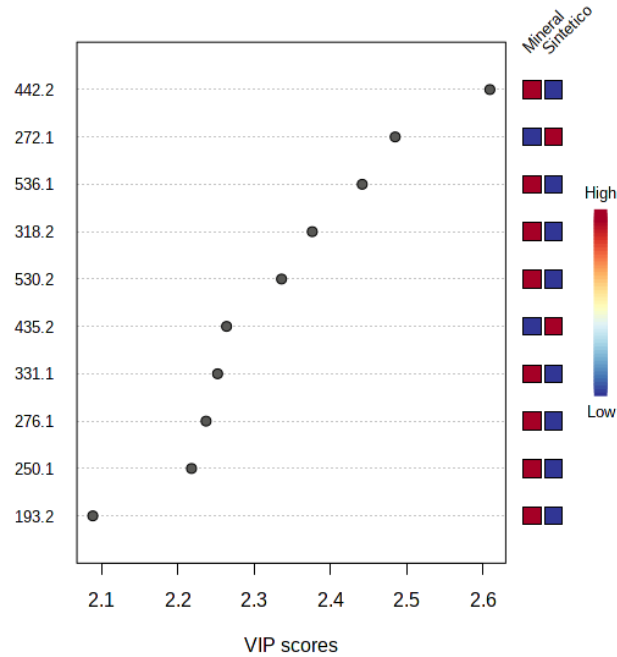


Figura 20. Análise de VIP Scores por PLS-DA

Os íons destacados pelos *VIP Scores* são espécies conhecidas de trabalhos publicados previamente, os íons de m/z 272 e m/z 276 podem ser atribuídos a ésteres metílicos de ácidos graxos. Os íons de m/z 400-530 são moléculas típicas de aditivos da indústria automobilística. (ALMEIDA, 2012; BERNABEI; SECLI; BOCCHINFUSÒ, 2001; KHALAF; MOHAMMED HASSAN; HASSAN, 2012; KUPAREVA et al., 2013)

A validação dos dados foi realizada com a análise de PLS-DA. O método foi aplicado e verificado para 5 componentes com máxima performance, conforme a figura 20.

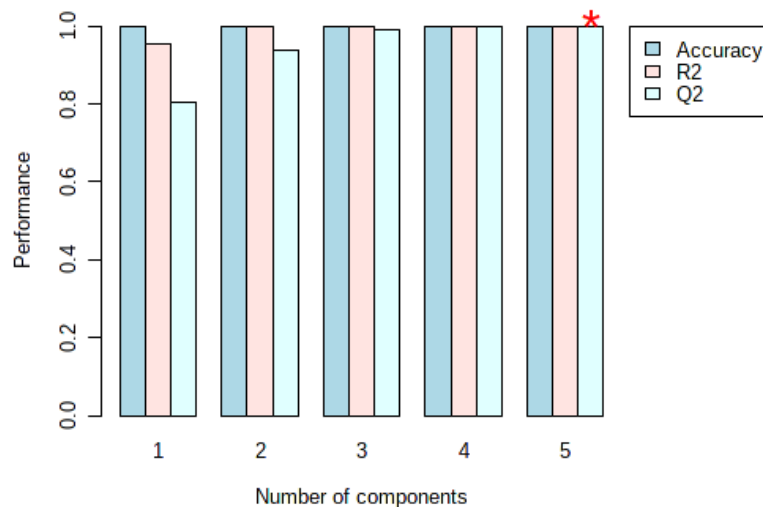


Figura 21. Validação do método por análise de PLS-DA

O estudo de covariância entre os grupos apresentou uma ótima separação, sendo possível observar que o grupo dos óleos minerais possuem uma menor taxa de variação entre eles, isto já era esperado pois os óleos minerais provem da mesma matriz, que é o refino do petróleo. Enquanto os óleos sintéticos, por serem provenientes de um processo químico, possuem maior variação entre eles, podendo ter rotas de síntese diferentes. O resultado da análise de covariância é apresentado na figura 22.

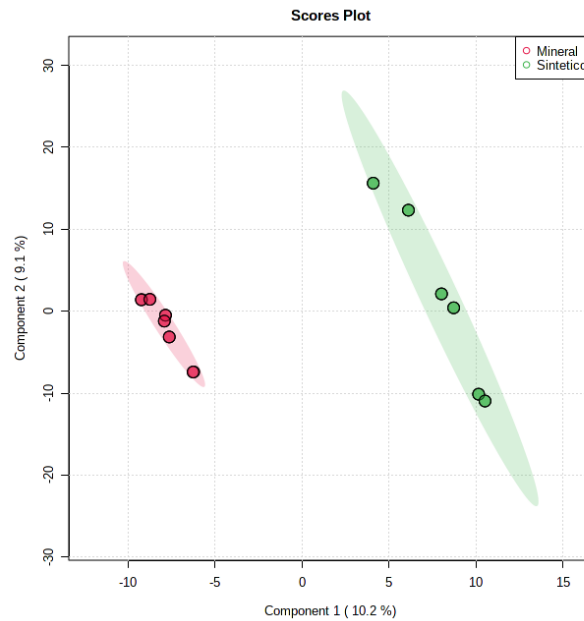


Figura 22. Covariância entre os grupos dos óleos minerais (vermelho) e sintéticos (verde) por análise de PLS-DA

Através do estudo quimiométrico dos dados é possível diferenciar os perfis de massa obtidos para cada um dos grupos de forma clara. O conjunto de teste foi realizado para validação do método, realizando testes com misturas para observação da classificação proposta pelo método, os espectros de massas obtidos para as misturas de óleos estão apresentados nas figuras 23-28.

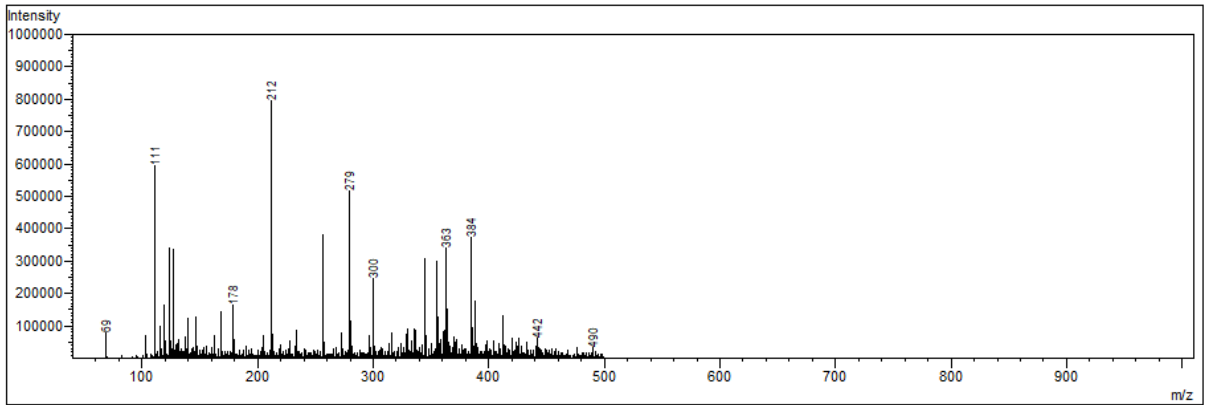


Figura 23. ESI-MS (+) Mistura 1% Óleo Mineral em Óleo Sintético

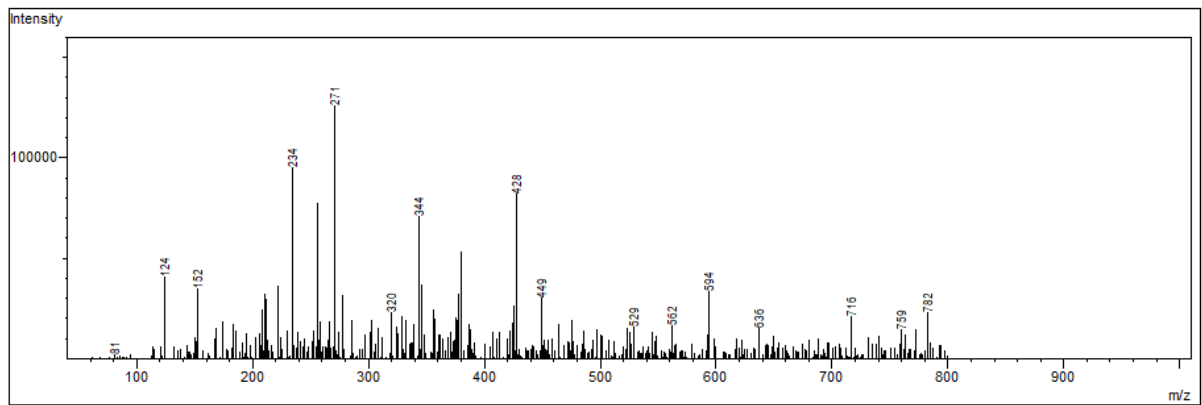


Figura 24. ESI-MS (+) Mistura 5% Óleo Mineral em Óleo Sintético

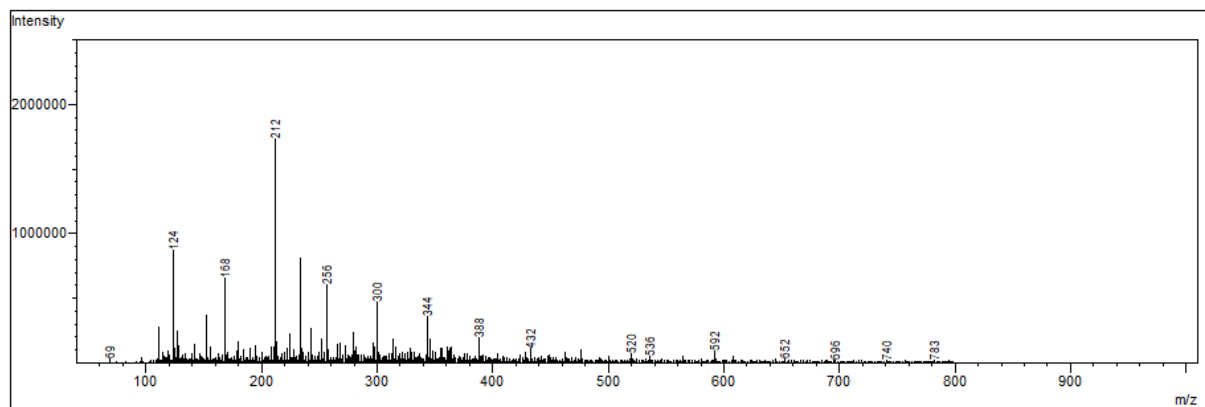


Figura 25. ESI-MS (+) Mistura 10% Óleo Mineral em Óleo Sintético

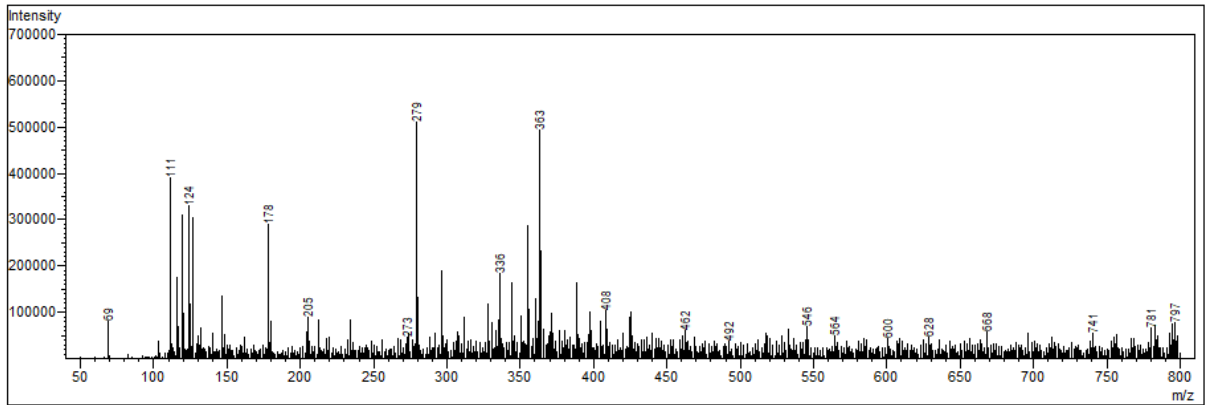


Figura 26. ESI-MS (+) Mistura 20% Óleo Mineral em Óleo Sintético

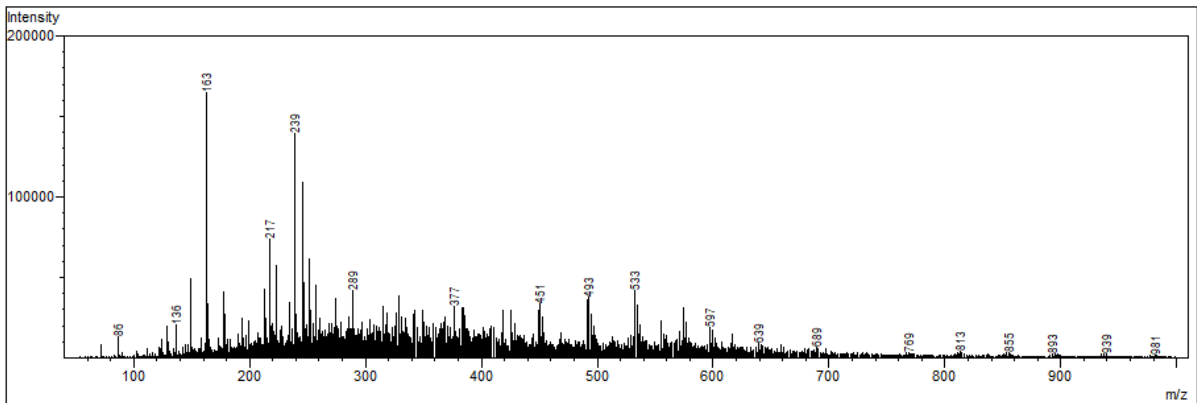


Figura 27. ESI-MS (+) Mistura 40% Óleo Mineral em Óleo Sintético

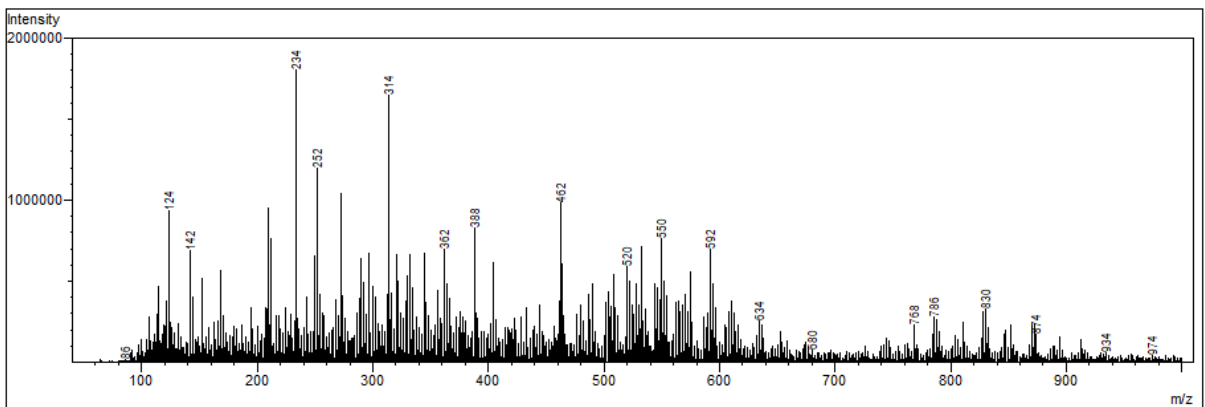


Figura 28. ESI-MS (+) Mistura 80% Óleo Mineral em Óleo Sintético

O método de análise de PLS-DA foi aplicado nas amostras de teste para validação do método, os resultados estão apresentados na figura 28.

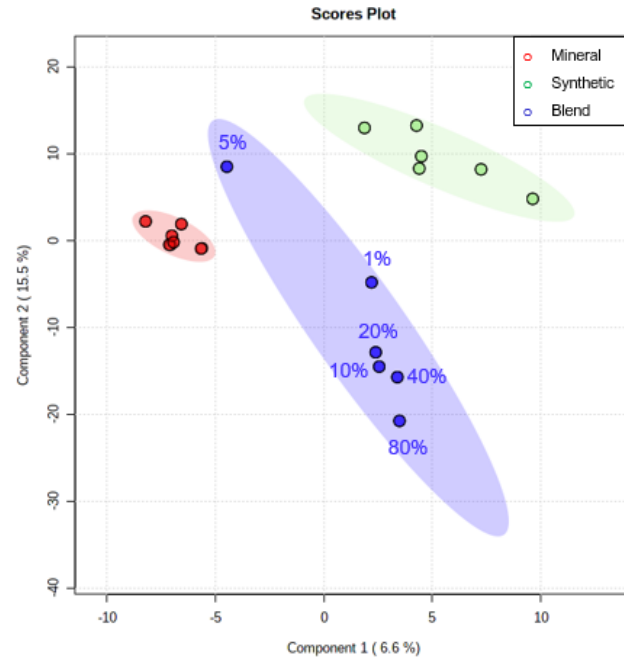


Figura 29. Covariância entre os grupos: Óleo mineral (Vermelho), Óleo Sintético (Verde) e Misturas (Azul)

6 CONCLUSÕES

Os óleos lubrificantes automotivos minerais e sintéticos possuem características muito diferentes devido à sua fonte de obtenção. Diversos fatores devem ser avaliados para se obter o melhor desempenho automobilístico, visto que, os óleos lubrificantes exercem um papel fundamental no funcionamento de veículos.

Apenas análises físico-químicas, sem o estudo avançado de suas composições, não permitem um controle de qualidade efetivo ou impedem a realização de adulterações nos óleos lubrificantes. A técnica de espectrometria de massas se faz fundamental para este estudo, já que composições específicas não podem ser adulteradas.

Conforme os resultados apresentados é possível observar que os espectros de massas dos dois grupos de óleos são muito distintos, sendo possível diferenciar um óleo sintético de um óleo mineral através do perfil de massas obtido. Com o estudo quimiométrico dos dados, pode-se classificar os óleos analisados e realizar comparações dos perfis de forma a identificar adulterações provenientes de misturas de óleos minerais e sintéticos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBERICI, R. M. et al. **Analysis of fuels via easy ambient sonic-spray ionization mass spectrometry.** *Analytica Chimica Acta*, 5 fev. 2010.

ALMEIDA, A. P. P. **Caracterização de aditivos poliméricos melhoradores de índice de viscosidade e estudo reológico de lubrificantes automotivos.** Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.

ANP. **Programa de Monitoramento de Lubrificantes.** BRASILMinistério de Minas e Energias, , 20 dez. 2021. Disponível em: <<https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/resolucao-n-804-de-20-de-dezembro-de-2019-234968902>>. Acesso em: 17 fev. 2022

BALLARI, M.; BONETTO, F.; ANOARDO, E. NMR relaxometry analysis of lubricant oils degradation. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 38, n. 19, p. 3746–3750, 7 out. 2005.

BARROW, M. P. Petroleomics: study of the old and the new. **Biofuels**, v. 1, n. 5, p. 651–655, 10 set. 2010.

BASSBASI, M. et al. Study of motor oil adulteration by infrared spectroscopy and chemometrics methods. **Fuel**, v. 104, p. 798–804, fev. 2013.

BERNABEI, M.; SECLI, R.; BOCCHINFUSÒ, G. **Determination of Additives In Synthetic Base Oils For Gas Turbine EnginesInc. J Micro Sep.** [s.l.] John Wiley & Sons, 2001.

BORIN, A.; POPPI, R. J. Multivariate quality control of lubricating oils using Fourier transform infrared spectroscopy. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, n. 4, p. 570–576, ago. 2004.

BORISOV, R. S.; KULIKOVA, L. N.; ZAIKIN, V. G. Mass Spectrometry in Petroleum Chemistry (Petroleomics) (Review). **Petroleum Chemistry**, v. 59, n. 10, p. 1055–1076, 14 out. 2019.

BREITMAIER, E. Structure Elucidation by NMR in Organic Chemistry. In: **Structure Elucidation by NMR in Organic Chemistry.** Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2003. p. i–xii.

CAINES, A. J.; HAYCOCK, R. F.; HILLIER, J. E. **Automotive Lubricants Reference Book.** 2^a ed. Warrendale, Pa: SAE International, 2004.

CARRETEIRO, R. P.; BELMIRO, P. N. A. **Lubrificantes e Lubrificação Industrial**. 1. ed. Rio de Janeiro: Editora Interciencia, 2006.

CHIMENO-TRINCHET, C. et al. Artificial Intelligence and fourier-transform infrared spectroscopy for evaluating water-mediated degradation of lubricant oils. **Talanta**, v. 219, 1 nov. 2020.

CORILO, Y. E. et al. Petroleomics by EASI(\pm) FT-ICR MS. **Analytical Chemistry**, v. 82, n. 10, p. 3990–3996, 15 maio 2010.

EBERLIN, L. S. et al. Analysis of biodiesel and biodiesel-petrodiesel blends by high performance thin layer chromatography combined with easy ambient sonic-spray ionization mass spectrometry. **Analyst**, v. 134, n. 8, p. 1652–1657, 2009.

FISCHER, D. C. H. Fundamentos de cromatografia. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 42, n. 2, jun. 2006.

GONÇALVES, T. M. **Caracterização de filmes finos obtidos por deposição de vapor químico assistido a plasma (PECVD) e deposição e implantação iônica por imersão em plasma (PIIID)**. Sorocaba: UNESP, 2012.

GRIMMER, G.; JACOB, J.; NAUJACK, K.-W. Profile of the polycyclic aromatic hydrocarbons from lubricating oils inventory by GCGC/MS — PAH in environmental materials, part 1. **Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie**, v. 306, n. 5, p. 347–355, jan. 1981.

HOFFMANN, E. DE; STROOBANT, V. **Mass Spectrometry: Principles and Applications**. 3^a ed. [s.l.] John Wiley & Sons, 2007.

KHALAF, H. I.; MOHAMMED HASSAN, M. J.; HASSAN, O. A. **Separation & Identification of Organic Compounds in Lubricating Oil Additives Using TLC & GC-MS** *Journal of Al-Nahrain University*. [s.l.: s.n.].

KUPAREVA, A. et al. Chemical characterization of lube oils. **Energy and Fuels**, v. 27, n. 1, p. 27–34, 17 jan. 2013.

LEE, M. S. **Mass Spectrometry Handbook**. [s.l.] Wiley, 2012.

MILLIKAN, R. A. Rays of Positive Electricity and their Application to Chemical Analysis. **Science**, v. 40, n. 1022, p. 174–174, 31 jul. 1914.

MONTANARI, L. et al. NMR molecular characterization of lubricating base oils: Correlation with their performance. **Applied Magnetic Resonance**, v. 14, n. 2–3, p. 345–356, abr. 1998.

RUDSZUCK, T. et al. **Low-field NMR for quality control on oils. Magnetic Resonance in Chemistry** John Wiley and Sons Ltd, , 1 ago. 2019.

SAKARI, M. et al. Spatial distribution of petroleum hydrocarbon in sediments of major rivers from east coast of peninsular Malaysia. **Coastal Marine Science**, v. 32, n. 1, p. 9–18, 2008.

SEJKOROVÁ, M. et al. Application of FTIR-ATR spectrometry in conjunction with multivariate regression methods for viscosity prediction of worn-out motor oils. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 11, n. 9, 1 maio 2021.

SILVA, G. J. **Estudo dos modos normais de vibração de cristais de dl-leucina por meio de espectroscopia Raman**. Fortaleza: UFC, 2011.

VENDRAMINI, P. H. **Explorando as aplicações da espectrometria de massas**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 22 fev. 2016.

WALTERS, C. C.; HIGGINS, M. B. Petroleomics. In: **Hydrocarbons, Oils and Lipids: Diversity, Origin, Chemistry and Fate**. Cham: Springer International Publishing, 2020. p. 311–337.

WOLAK, A. et al. Identifying and modelling changes in chemical properties of engine oils by use of infrared spectroscopy. **Measurement**, v. 186, p. 110141, dez. 2021.