



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

IGOR FREITAS FIGUEIREDO

**ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO DE LUBRIFICANTES PARA
DETERMINAÇÃO DE FRAUDES EM ÓLEOS BÁSICOS**

BRASÍLIA - DF

2º/2020



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

IGOR FREITAS FIGUEIREDO

**ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO DE LUBRIFICANTES PARA
DETERMINAÇÃO DE FRAUDES EM ÓLEOS BÁSICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso de Bacharelado em Química apresentado ao Instituto de Química da Universidade de Brasília como parte dos requisitos para a conclusão do curso de graduação em química.

ORIENTADOR: PROF. CYRO SILVA LUCAS CHAGAS

BRASÍLIA - DF

2º/2020

RESUMO

Óleos lubrificantes são amplamente utilizados em diversas situações nas quais é necessária a redução de atrito em peças de veículos ou equipamentos em geral com o intuito de evitar o desgaste prematuro. Muitas vezes associa-se o mau funcionamento de um equipamento ao combustível utilizado, principalmente por conta de opiniões negativas amplamente difundidas por parte da população, no entanto, em diversos casos a utilização de lubrificantes de má qualidade pode causar sérios problemas ao veículo, principalmente quando verifica-se ausência ou insuficiência na aditivação do óleo. Outros vícios de qualidade relativamente frequentes são: viscosidade cinemática a 100°C e dinâmica a baixa temperatura fora das especificações, perda por evaporação elevada e fraude na constituição dos óleos básicos. O estudo em questão visa identificar parâmetros que podem ser utilizadas para determinar fraudes na composição de lubrificantes acabados com relação aos óleos básicos. Foi realizada ampla caracterização físico-química de diversas amostras de óleo básico, óleos formulados em laboratório e óleos lubrificantes comerciais. Ensaio como viscosidade cinemática a 40°C e 100°C, índice de viscosidade, viscosidade dinâmica à baixa temperatura e teor de elementos (Ca, Zn, P, Mg, S) foram realizados de acordo com as respectivas normas da ASTM - American Society for Testing and Materials. Adicionalmente, foi desenvolvida uma metodologia para a quantificação de n-parafinas nas amostras analisadas utilizando cromatografia gasosa com detector de ionização em chama. Através dos dados obtidos, foram realizados cruzamentos de dados entre a caracterização físico-química e estrutural. Verificou-se que baixos índices de viscosidade e resultados não conformes de viscosidade dinâmica à baixa temperatura estão relacionados com maiores teores de n-parafinas em amostras de lubrificantes acabados, indicando a possibilidade de fraude em óleos comercializados como sintéticos ao consumidor, mas que na verdade podem ser minerais, que possuem menor valor agregado, aumentando a margem do lucro do produtor e enganando o consumidor final.

Palavras-chave: óleos básicos, óleos lubrificantes, n-parafinas, sintético, mineral

ABSTRACT

Lubricating oils are widely used to reduce friction in parts of vehicles and equipments to avoid premature wear. Often the equipment malfunctions are associated with the fuel used, mainly due to negative opinions widely spread by the population, however, in several cases the use of low quality lubricants can cause serious problems to the vehicle, especially when there is an absence or insufficiency in additivation of oil. Other quality problems are relatively frequent, such as kinematic viscosity at 100°C and cold-cranking simulator outside specifications, high evaporation loss and fraud in the constitution of base oils. This study aims to identify which parameters can be used to determine fraud in the composition of commercial lubricants in relation to base oils. Extensive physico-chemical characterization of several samples of base oil, formulated oils in the laboratory and commercial lubricating oils was carried out. Tests such as kinematic viscosity at 40°C and 100°C, viscosity index, dynamic viscosity at low temperature and element content (Ca, Zn, P, Mg, S) were carried out in accordance with the respective standards of the ASTM - American Society for Testing and Materials. Additionally, a methodology was developed for the quantification of n-paraffins in the analyzed samples using gas chromatography with flame ionization detector. Through the data obtained, it was crossed between the physical-chemical and structural characterization. It was found that low viscosity indexes and dynamic low temperature viscosity results are related to higher levels of n-paraffins in finished lubricant samples, indicating the possibility of fraud in oils marketed as synthetic to the consumer, but that in fact they are minerals, which have lower value, increasing the profit margin of the producer and harming the final consumer.

Keywords: base oils, lubricating oils, n-paraffins, synthetic, mineral

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estruturas comuns em aditivos de lubrificantes	20
Figura 2. Dados sobre a natureza dos produtos registrados na ANP (Fonte: ANP).....	21
Figura 3. Número de óleos sintéticos registrados por ano na ANP. (Fonte: ANP).....	22
Figura 4. Dados sobre o grau SAE de produtos sintéticos. (Fonte: ANP)	22
Figura 5. Indicadores de qualidade do PML (Fonte: PML - ANP).....	24
Figura 6. Dados de empresa com alto índice de não conformidades (Fonte: PML - ANP).....	24
Figura 7. Percentuais de conformidade de uma determinada empresa. (Fonte: PML – ANP)	25
Figura 8. Cromatograma obtido para o Ponto 5 da curva.	33
Figura 9. Cromatograma obtido para a amostra de Óleo Básico 3 – Mineral.....	37
Figura 10. Cromatograma obtida para petróleo parafínico leve.....	38
Figura 11. Cromatograma obtido para a amostra de Óleo Básico 5 - Sintético.	38
Figura 12. Resultados de índice de viscosidade de óleos sintéticos analisados no PML.	45
Figura 13. Resultados de viscosidade dinâmica à baixa temperatura (CCS) para amostras 5W30 analisadas no PML	47
Figura 14. Cromatograma obtido para a Amostra 9 - Sintética.....	51
Figura 15. Cromatograma obtido para a Amostra 6 - Sintética.....	52
Figura 16. Gráfico de escores para a análise de PCA para o grupo de óleos básicos.	53
Figura 17. Gráfico de escores para a análise de PCA para óleos sintéticos comerciais e amostras formuladas.....	54
Figura 18. Gráfico de escores para a análise de PCA para o grupo que contém todos os lubrificantes comerciais.	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação dos óleos básicos conforme resolução ANP 669/2017.	16
Tabela 2. Parâmetros cromatográficos propostos para a análise dos óleos lubrificantes.	29
Tabela 3. Metodologias normatizadas para caracterização físico-química dos óleos lubrificantes.	30
Tabela 4. Dados da curva de calibração externa para quantificação de n-parafinas	32
Tabela 5. Resultados da caracterização da viscosidade cinemática para óleos básicos.	34
Tabela 6. Resultados de viscosidade dinâmica à baixa temperatura para óleos básicos (OB).	35
Tabela 7. Resultados da caracterização do teor de enxofre para óleos básicos.	36
Tabela 8. Quantificação de n-parafinas em óleos básicos.	39
Tabela 9. Quantificação de n-parafinas para as amostras de aditivos.	40
Tabela 10. Dados da composição das amostras formuladas.....	41
Tabela 11. Resultados de viscosidade dinâmica à baixa temperatura (mPa.s) para as amostras formuladas.....	42
Tabela 12. Resultados de viscosidade cinemática para amostras formuladas.	42
Tabela 13. Quantificação de n-parafinas para as amostras formuladas.....	43
Tabela 14. Resultados de viscosidade cinemática para lubrificantes comerciais.	44
Tabela 15. Resultados de viscosidade dinâmica à baixa temperatura para lubrificantes comerciais. ..	46
Tabela 16. Resultados de teor de elementos para lubrificantes comerciais.....	48
Tabela 17. Resultados da quantificação de n-parafinas para lubrificantes comerciais.....	49

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	12
2.1 Óleos e graxas lubrificantes	12
2.2 Legislação da ANP	13
2.2.1 Resolução ANP 804/2019.....	14
2.2.2 Resolução ANP 669/2017.....	14
2.2.3 Resoluções ANP 18/2009, 19/2009, 20/2009, 777/2019.....	15
2.3 Classificações e especificações internacionais.....	15
2.4 Óleos básicos.....	16
2.4.1 Grupo I.....	17
2.4.2 Grupos II e III	17
2.4.3 Grupos IV e V.....	18
2.5 Aditivos.....	19
2.6 Formulação de lubrificantes.....	20
2.7 Análise de dados sobre a natureza dos óleos lubrificantes acabados no Brasil.	21
2.8 Programa de Monitoramento de Lubrificantes	23
2.8.1 Índice de qualidade	23
2.8.2 Dados de qualidade por empresa	24
2.9 Ensaio realizado pelo Programa de Monitoramento de Lubrificantes	25
2.9.1 Parâmetros viscosimétricos	25
2.9.2 Parâmetros de segurança e integridade do produto	26
2.9.3 Parâmetros de aditivação	26
2.9.4 Demais parâmetros	26
2.10 Cromatografia gasosa em Lubrificantes.....	27
3. METODOLOGIA.....	28
3.1 Óleos básicos e aditivos	28
3.2 Preparo das amostras.....	28
3.3 Análise de lubrificantes comerciais.....	28
3.4 Análise cromatográfica.....	28
3.5 Caracterização físico-química.....	30
3.6 Análise de dados	31
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1 Construção da curva de calibração das n-parafinas.....	32
4.2 Caracterização físico-química dos óleos básicos comerciais	33

4.3 Análise de aditivos de óleos lubrificantes	40
4.4 Análise de óleos lubrificantes formulados na ANP	41
4.5 Análise de óleos lubrificantes comerciais	43
4.7 Análise dos dados por PCA.....	52
5. CONCLUSÃO	55
REFERÊNCIAS.....	57
APÊNDICE A – Cromatogramas de óleos básicos	60
APÊNDICE B – Cromatogramas de aditivos de lubrificantes	67
APÊNDICE C – Cromatogramas de amostras de lubrificantes formulados	70
APÊNDICE D – Cromatogramas de amostras de lubrificantes comerciais	72

1. INTRODUÇÃO

Ao pensar em problemas quanto ao desempenho de veículos e equipamentos, é normal que o primeiro pensamento esteja relacionado com o combustível ou fonte de energia. Todavia, diversos deles possuem ligação com a lubrificação inadequada de partes metálicas ou utilização de produtos de má qualidade. Os óleos ou graxas lubrificantes possuem a importante função de maximizar a vida útil de peças e garantir o funcionamento adequado de diversos tipos de máquinas. As principais propriedades são a redução ou eliminação do atrito entre partes metálicas, auxílio local no controle da temperatura e minimização da corrosão através da formação de uma película protetora. São amplamente utilizados no cotidiano e nos equipamentos do dia a dia das pessoas, mas passam despercebidos em muitas situações, e, em algumas vezes, acabam não sendo utilizados corretamente.¹

Em 2018 foram comercializados mais de 1,2 bilhão de litros de óleos lubrificantes no Brasil e em 2019 os valores superaram 1,6 bilhão.²⁻³ A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis tem o dever de regular e fiscalizar o mercado de óleos lubrificantes no Brasil. Dentre as principais atribuições estão a concessão de novos registros de produtos e a fiscalização dos que são comercializados. A ANP administra dois programas de monitoramento a nível nacional, o Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis (PMQC) e o Programa de Monitoramento de Lubrificantes (PML). Aprimorar métodos de detecção de fraudes é um dos grandes desafios encontrados nos programas de fiscalização e monitoramento que existem no país. À medida que novos métodos são implementados, aumenta-se a probabilidade de se detectar fraudes mais sofisticadas, demandando maior tempo de pesquisa e desenvolvimento de metodologias, por parte do órgão regulador e entidades parceiras, para assegurar a qualidade do produto monitorado.

Os problemas de qualidade em óleos lubrificantes automotivos estão concentrados em um pequeno número de empresas, que buscam obter vantagens financeiras a partir de fraudes nos produtos que são enviados ao mercado consumidor. As mais recorrentes são a aditivação ausente ou insuficiente e resultados de parâmetros de viscosidade fora de especificação.⁴ Ambos são altamente prejudiciais ao correto funcionamento do motor. O consumidor é o elo mais fraco da cadeia, já que muitas vezes possui desconhecimento de qual o tipo de óleo é mais adequado e da reputação das marcas que os produzem. O baixo alcance da divulgação do PML, a baixa procura por informações por parte dos consumidores e os trâmites burocráticos para o

cancelamento de produtos com vícios de qualidade levam a uma perpetuação no mercado de empresas consideradas ruins quanto à conformidade de suas amostras.

O óleo lubrificante automotivo é basicamente constituído por óleos básicos, ou seja, hidrocarbonetos diversos que compõe a matriz do produto, e aditivos que conferem propriedades finais desejáveis.⁵ Atualmente, as fraudes relacionadas aos aditivos são facilmente descobertas através de técnicas espectroscópicas, visto que a aditivação é diretamente proporcional a quantidade elementos metálicos na composição do lubrificante acabado.⁶⁻⁷ Já as fraudes em óleos básicos são bem mais complicadas de se determinar devido à enorme gama de insumos existentes no mercado nacional e internacional. A criação de um mecanismo de análise de composições de óleos básicos em lubrificantes comercializados no Brasil é altamente desejável e permitiria ampliar a qualidade da fiscalização e do monitoramento realizado pela ANP.

O método mais rápido de identificação de irregularidades se daria a partir da criação de um banco de dados do perfil cromatográfico de óleos básicos, permitindo realizar comparações qualitativas com a amostra analisada, fornecendo indícios de fraude, que careceriam de confirmação posterior. Atualmente apenas dois ensaios são capazes de fornecer indicações de adulterações, e ainda assim, os resultados podem ser insuficientes. Buscar formas de expandir o escopo de ensaios utilizados na detecção de vícios de qualidade em óleos básicos é um dos objetivos de curto prazo no campo das análises de monitoramento de lubrificantes. Dentre os tipos de fraudes está vender óleos lubrificantes ditos sintéticos, utilizando óleos básicos de menor custo, que não se enquadram nessa classificação, lesando o consumidor que paga um valor mais elevado em um produto sem as características informadas no rótulo.

A utilização de técnicas cromatográficas é amplamente estabelecida na detecção de irregularidades em diversos setores da economia, como por exemplo, agrotóxicos em alimentos, metanol em combustíveis, contaminações em fármacos, dentre outros. As análises cromatográficas em óleos lubrificantes são bem restritas devido à complexidade de sua matriz e dificuldade na resolução dos analitos. Existem poucas aplicações disponíveis, uma delas é a determinação do teor de hidrocarbonetos saturados e aromáticos por cromatografia líquida de acordo com a norma ASTM D7419.⁸

Dessa forma, o presente projeto tem como finalidade realizar um estudo das propriedades físico-químicas e estruturais com o intuito de criar um modelo que permita indicar amostras possivelmente fraudadas quanto aos óleos básicos em lubrificantes acabados. O

objetivo do projeto, a médio prazo, é desenvolver um método e implementá-lo no monitoramento e fiscalização de amostras de lubrificantes coletadas no Brasil.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Óleos e graxas lubrificantes

Meios de redução de atrito são altamente desejáveis em equipamentos que possuam peças metálicas. A principal maneira e a de menor custo ocorre através dos processos de lubrificação, onde fluidos se dispõem entre camadas das superfícies metálicas, fazendo com que o desgaste existente no contato entre elas diminua consideravelmente. Os lubrificantes podem ser líquidos, como os óleos e sólidos, na forma de pastas, aerossóis e graxas.⁵

Lubrificantes são constituídos por óleos básicos, aos quais podem ser adicionados diferentes tipos de aditivos a depender da utilização final do produto. A matriz dos óleos lubrificantes é basicamente de hidrocarbonetos parafínicos, aromáticos e naftênicos, de cadeia relativamente longa, variando do C15 até o C40. São essenciais para o funcionamento de diversos tipos de máquinas em diferentes campos da sociedade, desde correntes de bicicletas até grandes equipamentos industriais. A sua principal função é a redução do desgaste de peças metálicas devido ao atrito proveniente de suas movimentações. Além disso, ajudam no controle da temperatura através de trocas térmicas por condução, auxiliam na prevenção da corrosão por meio da formação de filmes protetores, evitando o contato com o ar atmosférico pela completa imersão da peça ou através da neutralização de compostos ácidos formados localmente.^{5,6}

Em termos físico-químicos, as características desejáveis de lubrificantes variam de acordo com sua utilização. De forma geral, destacam-se a baixa volatilidade e viscosidade adequada na temperatura de trabalho, alta estabilidade a oxidação, índices de acidez ou basicidade suficientes para realização de sua função, ponto de fulgor elevado devido a questões de segurança e resistência em ambientes com elevadas pressões. Para cada uma dessas propriedades, existe um ou mais ensaios normalizados que padronizam sua execução.^{5,7,9,10}

No campo automotivo, os principais produtos são os óleos para motores, engrenagens, e transmissões, e as graxas. Os óleos para motores são os que exigem maior cuidado e rigor na manutenção. O perfeito funcionamento do conjunto de um motor leva a melhores níveis de economia de combustível, redução na emissão de gases poluentes, maximização da vida útil dos componentes, provocando um melhor desempenho do conjunto de forma geral.⁵ Este tipo de óleo deve conter, obrigatoriamente, um pacote de aditivos em sua formulação.¹⁰ Os óleos para transmissões e engrenagens são utilizados em caixas de mudanças de marcha e no

diferencial do veículo. Normalmente, cada montadora possui suas especificações, existindo variações entre os óleos para câmbios automáticos e manuais.¹¹

As graxas automotivas são constituídas por óleos básicos, espessantes e aditivos. Utilizadas em múltiplas aplicações, são fundamentais em locais nos quais os óleos não são recomendados, como no chassi, rolamentos, cubos de rodas e demais juntas do veículo. Possuem classificações diferenciadas, dadas pela National Lubricating Grease Institute (NLGI), de acordo com sua consistência, sendo as de grau NLGI 000 as mais fluidas até as duras, de grau NLGI 6. Diversos espessantes podem ser utilizados em sua composição, variando entre sabões metálicos ou complexos de cálcio, lítio, sódio, alumínio e sabões não metálicos de argilas ou poliuréia. As principais propriedades esperadas em graxas são: características de penetração compatíveis com o grau NLGI, boa resistência a lavagem por água, baixa formação de uma fase oleosa durante o armazenamento e propriedades térmicas compatíveis com sua utilização.^{5,10}

Óleos lubrificantes são potencialmente perigosos ao meio ambiente e seus resíduos devem ser descartados adequadamente. De acordo com a resolução 362/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), os óleos lubrificantes devem ser coletados e processados de forma a se obter a máxima recuperação dos componentes, minimizando a quantidade de resíduos que devem ser efetivamente descartados. Por meio do processo de rerrefino tais exigências são atendidas e parte dos componentes do óleo usado ou contaminado (OLUC) é recuperado e utilizado como óleo básico para produtos novos.¹²

2.2 Legislação da ANP

A ANP possui uma série de resoluções que versam sobre a temática dos lubrificantes, desde a autorização de produtores de óleos acabados até as especificações mínimas necessárias para um registro ser concedido a um produto. A agência é responsável pela regulação do setor, sendo uma mediadora entre o mercado consumidor e as respectivas empresas. Dentre as principais atividades da ANP estão: criação e revisão de resoluções para regulação do mercado, fiscalização dos produtos comercializados, realização de programas de comparações interlaboratoriais, concessão e cancelamento de registros de produtos e o monitoramento da qualidade dos óleos automotivos através do PML.

2.2.1 Resolução ANP 804/2019

Todas as obrigatoriedades relacionadas ao registro de produtos estão dispostas nesta resolução. Os lubrificantes destinados a veículos terrestres de qualquer tipo, aeronaves, náuticos, marítimos, motores de 2 tempos, biodegradáveis e alimentícios só podem ser comercializados após o registro na ANP. Os demais lubrificantes estão dispensados de registro e podem ser comercializados, porém continuam sendo regulados pela agência, estando sujeitos a todas as penalidades cabíveis caso irregularidades sejam identificadas. A resolução também estabelece todos os documentos que devem ser enviados no ato do registro, tais como um anexo contendo todas as propriedades físico-químicas obrigatórias para determinado produto.¹⁰ Os níveis de desempenho mínimos dos lubrificantes são atualizados constantemente tendo em vista as necessidades da frota de veículos e equipamentos, sendo os atuais:

- API SL, API CH-4 ou ACEA vigente para óleos automotivos.
- API-TC ou JASO-FB para motores de 2 tempos
- NMMA TC-W3 para motores de dois tempos de veículos náuticos ou marítimos.
- Vedados os níveis de desempenho Tipo A- Sufixo A (TASA), DEXRON IID e MERCON para transmissões automáticas.

Outros pontos importantes da resolução estabelecem a proibição da utilização de extratos aromáticos, ou seja, produtos derivados do petróleo com alto teor de hidrocarbonetos desta classe, e óleos lubrificantes usados ou contaminados (OLUC), que geralmente são destinados ao rerrefino.¹⁰

No ato de registro na ANP, o detentor deve enviar documentos técnicos relacionados a cada um dos aditivos e óleos básicos utilizados, assim como documentos comprobatórios do nível de desempenho do lubrificante e um anexo com todas as características físico-químicas dos óleos. Uma amostra de um litro pode ser solicitada para a conferência dos resultados especificados pelo agente, em caso de discordâncias, o processo é indeferido e o produto deve ser reformulado.¹⁰

2.2.2 Resolução ANP 669/2017

Esta resolução estabelece os critérios de comercialização e utilização de óleos básicos. A classificação utilizada pela ANP é similar a utilizada pela API, variando do grupo I até o grupo V, porém inclui os básicos naftênicos como um grupo separado devido a peculiaridades

do mercado brasileiro. A resolução determina os ensaios que devem ser reportados para cada tipo de produto, sendo possível verificar especificações mais restritivas no caso de óleos básicos rerrefinados do grupo I, como limitações na aparência, cor, índices de viscosidade, ponto de fulgor, índice de acidez e teor de elementos como cálcio, magnésio e zinco, visando assegurar que o processo de rerrefino produza um óleo básico com qualidade mínima.¹³

2.2.3 Resoluções ANP 18/2009, 19/2009, 20/2009, 777/2019

Este conjunto de resoluções estabelecem regras e requisitos mínimos para a comercialização dos variados tipos de lubrificantes no mercado brasileiro. Através delas as atividades dos importadores e produtores de óleos lubrificantes acabados, coletores e rerrefinadores de óleos usados e contaminados são definidas. Todas as empresas envolvidas no mercado de lubrificantes devem possuir cadastro e autorização da ANP para cada uma das atividades descritas acima.¹⁴⁻¹⁷

2.3 Classificações e especificações internacionais

Existem diversas classificações para óleos lubrificantes e geralmente os produtores de equipamentos adotam uma delas ou formulam suas próprias especificações de acordo com suas exigências. Tais especificações são denominadas níveis de desempenho. Para atender um determinado nível, normalmente são exigidas uma série de propriedades físico-químicas especificadas juntamente com testes mecânicos do desempenho do óleo em motores. No mercado brasileiro, na maioria dos casos, é necessária a utilização de pelo menos um dos níveis de desempenho citados abaixo:^{10,11}

- American Petroleum Institute – API
- Internacional Lubricants Standardization and Approval Committee – ILSAC
- Association des Constructeurs Européens d’Automobiles – ACEA
- Japan Automobile Standard Organization – JASO
- National Marine Manufacturers Association – NMMA
- Especificações de fabricantes de veículos ou equipamentos

A SAE, Society of Automotive Engineers, possui especificações utilizadas em todo o mundo com relação as propriedades de viscosidades dos óleos lubrificantes. Estas são amplamente difundidas e utilizadas pelas montadoras e todo veículo automotivo possui em seu

manual a recomendação da fabricante sobre qual o tipo de óleo que deve ser utilizado. Um exemplo é a especificação 15W40, na qual o número 15 se refere as características de viscosidade a temperaturas negativas e o número 40 se refere a viscosidade a 100°C, simulando a temperatura de trabalho do veículo. As duas normas da SAE que definem tais especificações são: SAE J300 – Engine oil Viscosity Classification, referentes aos óleos de motor e SAE J306 – Automotive Gear Lubricant Viscosity Classification, referentes as engrenagens e transmissões automotivas.^{11,18}

2.4 Óleos básicos

Os óleos básicos podem ser obtidos a partir de processos diversos. Os mais elaborados e tecnológicos fornecem óleos básicos de maior qualidade, porém com maior custo associado. A Tabela 1 apresenta a classificação dos óleos básicos, de acordo com a resolução ANP 669/2017.

Tabela 1. Classificação dos óleos básicos conforme resolução ANP 669/2017.

Tipo de óleo básico	Teor de saturados (%m/m)	Teor de enxofre (%m/m)	Índice de viscosidade
Grupo I	Menor que 90%	Maior que 0,03%	Entre 80 e 120
Grupo II	Maior ou igual a 90%	Menor que 0,03%	Entre 80 e 120
Grupo III	Maior ou igual a 90%	Menor que 0,03%	Superior a 120

Os óleos do Grupo IV são todas as polialfaolefinas. Já os do grupo V todos os demais óleos básicos.¹⁹ Os que são derivados de petróleos com características naftênicas são enquadrados como óleos naftênicos.¹³

Os óleos básicos são classificados de acordo com sua natureza, podendo ser minerais ou sintéticos. Os óleos do grupo I, grupo II, naftênicos e óleo mineral branco do grupo V, são considerados minerais. Já os óleos do grupo III, IV e demais do grupo V, são considerados sintéticos.¹³ A escolha do óleo básico a ser utilizado no lubrificante acabado é determinada por razões econômicas, pelas propriedades físico-químicas desejadas e público-alvo. Níveis de desempenhos mais elevados, assim como óleos de menor viscosidade associada, exigem óleos básicos de maior qualidade em sua composição, impactando diretamente no preço final do produto.²⁰⁻²¹

2.4.1 Grupo I

Óleos do grupo I são obtidos diretamente do refino do petróleo e passam por poucos processos adicionais para melhoria de suas propriedades. Os petróleos utilizados geralmente possuem altas quantidades de n-parafinas e seus derivados pouco ramificados e, apesar de possuírem excelentes índices de viscosidade, são altamente indesejáveis em óleos básicos, devido a sua performance ruim em baixas temperaturas, elevando consideravelmente a viscosidade e prejudicando o escoamento devido a solidificação em temperaturas relativamente altas. Portanto, para a produção de óleos básicos do grupo I, os processos envolvem a destilação do petróleo a pressão atmosférica, gerando derivados mais leves como gasolina e diesel, e o resíduo, que é enviado a destilação a pressões reduzidas. A fração dos óleos lubrificantes é obtida nesta segunda etapa, e em seguida é enviada para processos de desasfaltação e desparafinação por solvente. Processos de remoção de hidrocarbonetos aromáticos através de extrações por solvente também podem ser empregados para melhorar as propriedades finais do produto.^{5,6,22}

Os óleos básicos naftênicos possuem excelente desempenho em temperaturas baixas, porém tem menor estabilidade a oxidação, sendo assim, são altamente contraindicados para tarefas que envolvam temperaturas elevadas, visto que aumentam fatores cinéticos relacionados a reações oxidativas. Para tais aplicações, os básicos parafínicos são recomendados devido aos seus melhores índices de viscosidade e resistência a oxidação, mantendo suas propriedades por um maior período.^{20,21}

2.4.2 Grupos II e III

Enquanto os óleos do grupo I possuem teor de hidrocarbonetos saturados menor que 90%, os óleos do grupo II devem estabelecer um percentual acima de 90%. Para que isso ocorra é necessária a realização de processos de hidrotreatamento e hidrocrackeamentos brandos, fazendo com que compostos que possuam ligações duplas, ou seja, insaturações, sejam reduzidas pelo hidrogênio adicionado, aumentando o teor de hidrocarbonetos saturados. Tal processo também promove a diminuição do teor de enxofre, através da liberação de sulfeto de hidrogênio. Portanto, o processo de hidrotreatamento é suficiente para enquadrar os óleos nas especificações do grupo II.^{5,20,21,22}

A diferença entre óleos do grupo II e III está na exigência de índices de viscosidade maiores, mais precisamente acima de 120, necessitando de mudanças a nível molecular mais

profunda. Diferentemente do que foi visto para o grupo II, somente o processo de hidrotratamento não é capaz de produzir óleos do grupo III, sendo necessária a utilização de processos que envolvem hidrocraqueamento, utilizando condições de temperatura e pressão mais severas em relação ao hidrotratamento, e isomerização catalítica, que altera substancialmente a composição molecular do óleo. Normalmente os processos descritos acima são utilizados em conjunto para que as propriedades de óleos do grupo III sejam alcançadas, portanto, o custo associado a esse tipo de óleo é significativamente maior em comparação com os anteriores.^{20,21}

O processo de hidrocraqueamento consiste em realizar a quebra de moléculas maiores em menores e aberturas de anéis naftênicos e aromáticos. Dependendo das características do processo, podem ser proporcionadas modificações severas na composição, gerando produtos em faixas de destilação como a do diesel, indesejável para a produção de óleos básicos. Portanto, o processo é otimizado de forma a promover modificações estruturais pontuais, tendendo a manter o número de carbonos médio próximo ao inicial. Neste caso, são obtidos preferencialmente óleos básicos pertencentes ao grupo II. Ao utilizar condições mais severas no processo, gera-se maior quantidade de hidrocarbonetos mais leves, porém o óleo básico produzido possui excelente qualidade em termos de propriedades oxidativas e índices de viscosidade, fazendo com que as especificações do grupo III sejam alcançadas.^{5,21,22}

Processos de isomerização também são aplicados na produção de óleos do grupo III. São utilizados catalisadores, temperaturas elevadas e altas pressões de hidrogênio para promover as modificações. Através deste processo, parafinas normais ou pouco substituídas são transformadas em parafinas mais ramificadas, melhorando as propriedades a baixa temperatura do óleo básico e mantendo elevado o índice de viscosidade final. Por fim, um processo de finalização pode ser realizado para clarear o produto obtido e saturar qualquer composto insaturado remanescente ou impureza indesejada. A destilação final é responsável por separar as frações de hidrocarbonetos leves das que efetivamente serão utilizadas na formulação de óleos básicos.^{5,6,21,22}

2.4.3 Grupos IV e V

Excetuando-se o óleo mineral branco, todos os demais constituintes deste grupo são considerados óleos básicos sintéticos. As polialfaolefinas, constituintes do grupo IV, possuem excelentes propriedades para formulação de óleos lubrificantes como baixa tendência a oxidação, baixa volatilidade e boas propriedades de viscosidade a alta e baixa temperatura,

porém sua utilização mais ampla no mercado brasileiro ainda é inviável devido aos custos elevados em comparação com os demais. Os ésteres sintéticos, poliglicóis e silicones são os principais componentes do grupo V. Como este grupo possui constituintes com a maior variação química entre si, é de se esperar que suas propriedades também variem significativamente. Os ésteres sintéticos são os mais utilizados deste grupo para a formulação de óleos automotivos devido as suas boas características de viscosidade e excelentes propriedades de resistência a oxidação. Os demais óleos possuem nichos comerciais específicos.²³

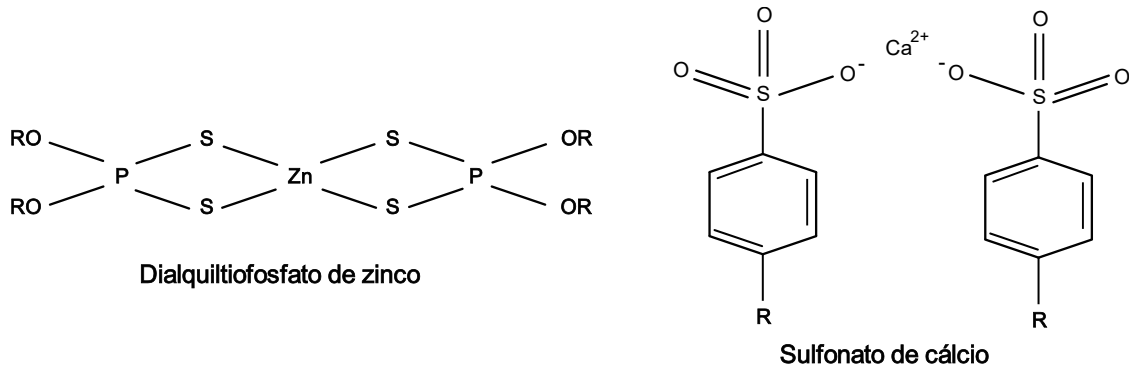
2.5 Aditivos

Os aditivos para lubrificantes conferem propriedades específicas a um produto acabado. São compostos orgânicos ou inorgânicos que possuem diferentes funcionalidades e estão diretamente relacionadas com sua estrutura, podendo melhorar características do óleo básico, como a propriedade antioxidante, elevação de índice de viscosidade e redução do ponto de fluidez, assim como adicionar novas propriedades como resistência a extrema pressão e maior capacidade de atuar como um detergente e dispersante.^{7,9}

Compostos orgânicos, mais especificamente poliméricos, são utilizados como melhoradores de índice de viscosidade em óleos lubrificantes. Esse tipo de aditivo é bastante utilizado na formulação de óleos lubrificantes devido a sua propriedade de aumentar a viscosidade a altas temperaturas de óleos básicos de menor viscosidade, que possuem melhores propriedades a baixas temperaturas. Já os depressores de ponto de fluidez podem ser polimetacrilatos ou derivados de ésteres que têm a função de interferir na cristalização de compostos parafínicos, indesejáveis pois alteram a performance do produto. Esses aditivos são indicados para maximizar a faixa de temperatura na qual o produto pode ser utilizado, sendo amplamente utilizados na formulação de lubrificantes automotivos.^{5,7,9}

Aditivos com componentes inorgânicos geralmente são comercializados em pacotes fechados, podendo conter diferentes propriedades associadas. Os dialquiltiofosfatos de zinco possuem propriedades antidesgaste e antioxidantes sendo amplamente utilizados na indústria de lubrificantes. Os sulfonatos de cálcio ou magnésio normalmente são os escolhidos como detergentes. Aminas e boratos podem ser utilizados como inibidores de corrosão e compostos contendo molibdênio auxiliam em propriedades antidesgaste e de extrema pressão.^{5,7,9}

Figura 1. Estruturas comuns em aditivos de lubrificantes



2.6 Formulação de lubrificantes

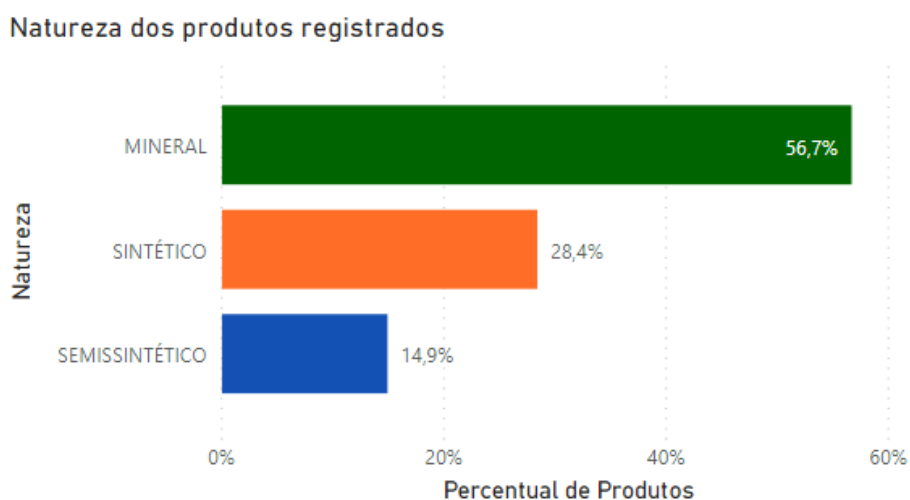
Os lubrificantes automotivos são desenvolvidos com base no mercado consumidor. Fatores como idade da frota circulante impactam diretamente no planejamento da cartilha de lubrificantes de uma empresa, visto que veículos mais antigos geralmente demandam óleos com classificações SAE como 15W40, 20W50, 25W60, contrapondo-se a exigência de óleos do tipo 0W20, 5W30 e 10W30 para veículos mais novos. A evolução dos motores leva a tendência da utilização de lubrificantes com graus de viscosidade cada vez mais baixos e com maior tecnologia associada aos aditivos para promover a otimização do consumo de combustível e redução das emissões de gases poluentes. Outro fator importante é o tipo de veículo alvo, como motocicletas, caminhões ou automóveis, cada um contendo suas particularidades. Motores de caminhões exigem maiores quantidades de óleo, provocando um maior interstício temporal entre trocas, fazendo com que a formulação do lubrificante tenha maior aditivação associada para promover o adequado funcionamento do motor. Óleos para veículos movidos a gasolina, etanol e gás natural geralmente possuem menores exigências e são trocados em períodos menores de quilometragem.²⁴

Quanto a sua natureza, os óleos lubrificantes podem ser minerais, semissintéticos e sintéticos. Quando são utilizados somente óleos básicos do grupo I e II na formulação do produto, considera-se o produto como mineral. Já os semissintéticos devem possuir uma quantidade mínima de 10% de óleos do grupo III, IV ou V, enquanto os sintéticos devem possuir 100% dos óleos de um desses três grupos.¹⁰

2.7 Análise de dados sobre a natureza dos óleos lubrificantes acabados no Brasil.

Com o intuito de fornecer subsídios para otimizar o processo de seleção e análise das amostras, foi realizada uma pesquisa prévia com o objetivo de identificar informações sobre os óleos lubrificantes acabados no Brasil que poderiam ser úteis ao desenvolvimento do projeto. Quando os dados foram coletados, em novembro de 2020, o número de óleos lubrificantes e graxas registrados na ANP era de 8853. Os dados obtidos estão dispostos na Figura 6.

Figura 2. Dados sobre a natureza dos produtos registrados na ANP (Fonte: ANP)¹



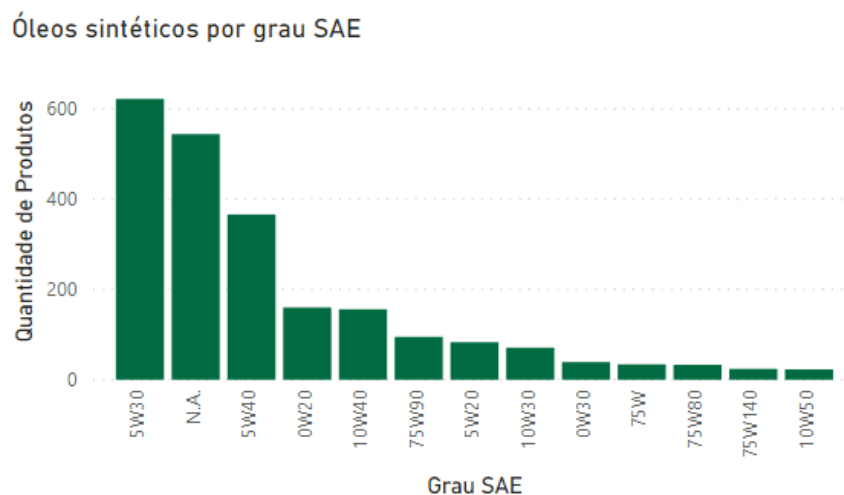
Para a análise dos dados de registro de produtos, cabe ressaltar que, embora constituam a maior parte, nem todos se referem a óleos lubrificantes para uso em motores automotivos. Além deles, existem óleos ferroviários, aeronáuticos, marítimos, de transmissão automotivas, de grau alimentício, alguns tipos de graxas, dentre outros. Ainda que o conjunto de dados inclua elementos distintos do objeto de estudo, verifica-se que a maior parte dos óleos comercializados no Brasil são de natureza mineral. Tal observação pode ser explicada através de fatores como: menor preço dos óleos minerais quando comparados aos demais e a idade média da frota de veículos no Brasil, que atualmente está em cerca de 10 anos.

Figura 3. Número de óleos sintéticos registrados por ano na ANP. (Fonte: ANP)¹



Nos últimos anos foi verificado um movimento de aumento no registro de produtos sintéticos, coerente com o aumento da comercialização de óleos básicos sintéticos no mercado internacional. Devido a suas propriedades, estes óleos alcançam determinadas especificações que óleos minerais ou semissintéticos não atingem.

Figura 4. Dados sobre o grau SAE de produtos sintéticos. (Fonte: ANP)¹



Complementando os dados anteriores, verifica-se que produtos sintéticos tendem a possuir menor grau de viscosidade SAE associado, como 5W30, 5W40 e 0W20. Também é utilizado em produtos 75W90 para transmissões manuais ou automáticas. Os classificados como N.A. são utilizados para aplicações diversas ao uso automotivo, predominantemente em áreas industriais, na qual a classificação ISO (*International Organization for Standardization*) costuma ser utilizada.

2.8 Programa de Monitoramento de Lubrificantes

O PML é uma importante ferramenta na detecção de não conformidades e acompanhamento do histórico das empresas do mercado de lubrificantes ao longo dos anos. No período de 2017 a 2019 foram analisadas cerca de 6000 amostras de lubrificante automotivo analisadas pela ANP. As coletas são realizadas por universidades e centros de pesquisa contratados, englobando todas as regiões do país e o número de amostras coletadas é proporcional a quantidade de lubrificantes vendidos no estado.⁴

No PML, existem dois tipos de parâmetros avaliados, a qualidade e o registro. Em relação ao registro, são verificados os dados da empresa produtora, importadora e detentora do registro, assim como as informações contidas no rótulo do produto comercializado. Em caso de divergências no confronto com as características registradas quanto aos níveis de desempenho, grau SAE e natureza do óleo básico, os produtos são classificados como não conformes quanto ao registro.⁴

Quanto à qualidade avalia-se a maior parte do escopo de ensaios constantes na resolução ANP 804/2019. Dentre as análises realizadas estão: teor de elementos (Ca, Zn, P, Mg e Mo), viscosidade cinemática, índices de viscosidade, viscosidade dinâmica à baixa temperatura, ponto de fulgor, perda por evaporação, viscosidade a alta temperatura e alto cisalhamento, corrosividade ao cobre, índice de basicidade, características de espuma e espectroscopia de infravermelho. Os resultados obtidos no laboratório são comparados com os resultados apresentados pelo agente no momento do registro e, em caso de divergências, o produto é considerado não conforme.¹⁰

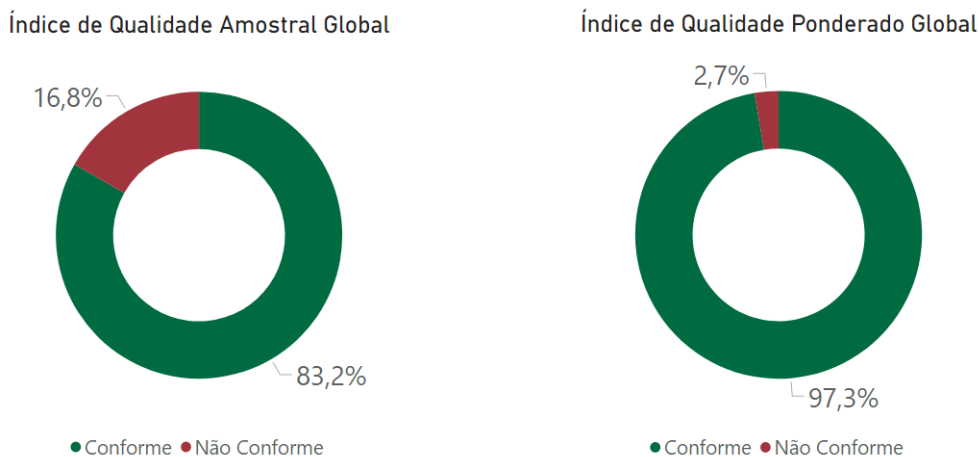
2.8.1 Índice de qualidade

A ANP dispõe de dois indicadores para mensurar a qualidade dos óleos lubrificantes comercializados no Brasil. O primeiro deles é o índice de qualidade amostral, calculado através da razão entre amostras conformes ou não conformes sobre o total de amostras. Este índice sofre grande influência da metodologia de coleta das amostras, buscando amostras da maior quantidade possível de empresas, mesmo aquelas com pequena participação de mercado, servindo principalmente para realizar análises de conformidade das empresas individualmente.

O índice de qualidade ponderado (IQP) foi concebido para a obtenção de dados mais fiéis a realidade do mercado brasileiro, minimizando os efeitos de representatividade intrínsecos da forma de coleta. Esse indicador leva em consideração os dados de

comercialização informados no sistema de movimentação de produtos da ANP, realizando, portanto, uma ponderação com os dados de participação de mercado de cada empresa.

Figura 5. Indicadores de qualidade do PML (Fonte: PML - ANP)³

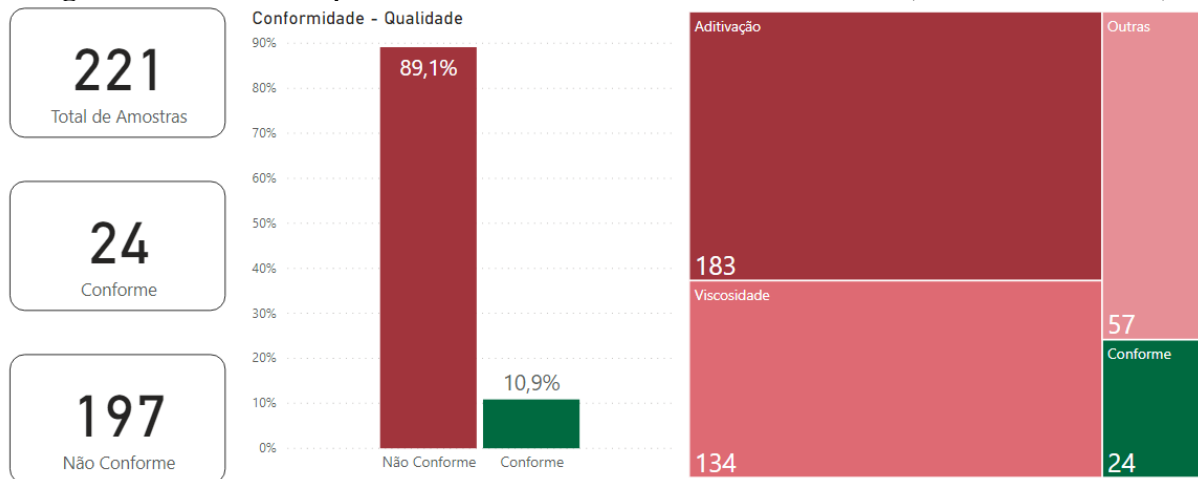


A visível diferença existente entre os índices pode ser explicada pela massiva presença de empresas com participação de mercado menor que 1% nas amostras coletadas pelo PML. Tal coleta é importante e, por vezes, pode ser tendenciosa para, justamente, avaliar a qualidade de empresas que estão entrando no mercado ou para verificar a evolução, ou não, de empresas com elevados índices de não conformidade.

2.8.2 Dados de qualidade por empresa

Apesar dos avanços na qualidade dos lubrificantes desde a implementação do PML, em 2006, existem poucas empresas que são recorrentes na prática de inserir no mercado produtos com vícios de qualidade. Os dados de uma dessas empresas estão representados na Figura 3.

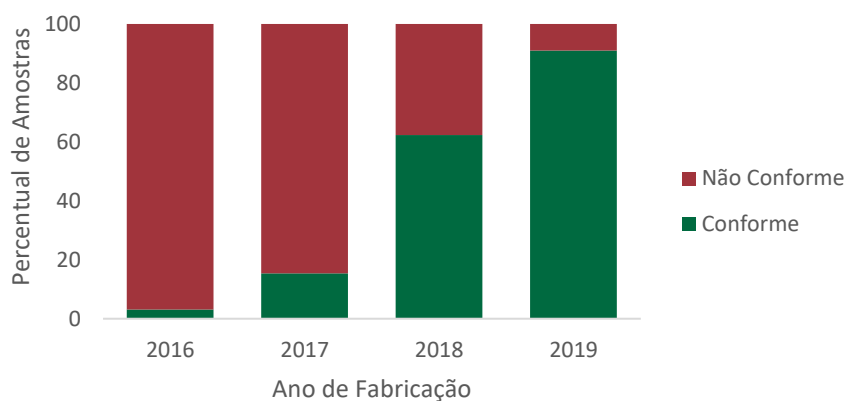
Figura 6. Dados de empresa com alto índice de não conformidades (Fonte: PML - ANP)



Entre 2013 e 2020 foram coletadas 221 amostras dessa empresa, com índice de não conformidade próximo a 90%, sendo que problemas de aditivção foram encontrados em 183 das 221 amostras. Em contrapartida, a maioria das empresas de lubrificante possuem um rigoroso controle de qualidade que as permite obter índices de conformidade próximos a 100%.

Nos últimos anos, algumas empresas que investiram em melhorias no processo produtivo e no controle de qualidade obtiveram grandes avanços em seus índices de qualidade. A empresa representada na Figura 4, teve 186 amostras coletadas entre 2015 e 2020 e nas fabricadas em 2019 não foram constatadas não conformidades relacionadas a insuficiência e ausência de aditivção.

Figura 6. Percentuais de conformidade de uma determinada empresa. (Fonte: PML – ANP)



2.9 Ensaaios realizados pelo Programa de Monitoramento de Lubrificantes

2.9.1 Parâmetros viscosimétricos

Existem quatro principais ensaios realizados em óleos lubrificantes acabados, viscosidade cinemática a 40°C e 100°C, índice de viscosidade, viscosidade dinâmica à baixa temperatura, viscosidade a alta temperatura e alto cisalhamento. Juntos, eles são fundamentais na garantia do bom funcionamento do equipamento em trabalhos nas diferentes faixas de temperatura e pressão.¹⁰

A viscosidade é uma propriedade de resistência ao escoamento, basicamente, quanto maior a viscosidade de um fluido, menor será a velocidade com que este irá fluir por um dado caminho. Fatores como as interações intermoleculares, massa molar e tamanho das moléculas constituintes, influenciam nas propriedades de um determinado produto.⁵

2.9.2 Parâmetros de segurança e integridade do produto

Os ensaios de ponto de fulgor, perda por evaporação e corrosividade ao cobre são adotados para avaliar os parâmetros de segurança e integridade do produto. O ponto de fulgor é um teste que avalia a menor temperatura na qual a produção de vapores do óleo é suficiente para inflamar-se instantaneamente, sem a capacidade de manter a combustão. Produtos com baixos valores neste parâmetro podem colocar em risco a integridade do equipamento e de pessoas ao redor. Já a perda por evaporação é a característica que determina a volatilidade do óleo lubrificante, característica importante principalmente para produtos submetidos a alta temperatura de trabalho. Caso a volatilidade seja elevada, a função do óleo lubrificante não será cumprida adequadamente devido ao baixo volume, gerando riscos elevados de danos permanentes no equipamento. O ensaio de corrosividade ao cobre é realizado para verificar a efetividade do óleo lubrificante na prevenção de corrosão de peças metálicas em temperatura próximas a 100°C.^{5,10}

2.9.3 Parâmetros de aditivação

Os pacotes de aditivação geralmente contém elementos como cálcio, zinco, fósforo, molibdênio e enxofre, portanto é crucial na verificação da qualidade do óleo. A falta de aditivação em óleos de motores, além de causar potenciais prejuízos financeiros ao consumidor, pode colocar em risco a integridade do veículo e dos passageiros. A determinação de elementos pode ser realizada por meio de técnicas espectroscópicas como o plasma indutivamente acoplado, absorção atômica e raio-x.¹⁰

As características do índice de basicidade também são derivadas diretamente do pacote de aditivação utilizado, auxiliando, por exemplo, na neutralização de compostos ácidos que podem ser gerados no motor do veículo, minimizando desgastes devidos à corrosão de componentes metálicos. O ensaio é realizado por titulação utilizando uma solução de ácido perclórico em ácido acético como titulante e uma mistura de ácido acético e monoclorobenzeno como solvente de titulação.²⁵

2.9.4 Demais parâmetros

As características de espuma geralmente são limitadas nos níveis de desempenho para promover um funcionamento adequado do motor, já que a produção de altas quantidades de espuma pode prejudicar a lubrificação. O teor de cinzas sulfatadas é um indicativo de formação

de depósitos de compostos inorgânicos derivados dos aditivos, sendo indesejável o aparecimento deste tipo de depósito no motor. A espectroscopia na região do infravermelho deve ser enviada no ato de registro e, embora forneça poucas informações devido à similaridade dos óleos lubrificantes entre si, podem ser úteis na detecção de fraudes.^{10,11}

2.10 Cromatografia gasosa em Lubrificantes

A cromatografia é uma importante ferramenta para a caracterização de derivados de petróleo em geral. Dentre os métodos existentes constam o detalhamento da composição de hidrocarbonetos em gasolina (ASTM D6729)²⁶, destilação simulada através de cromatografia gasosa para petróleo (ASTM D2887)²⁷ e determinação de n-parafinas, variando de hidrocarbonetos de 17 até 44 carbonos, em petróleo ou derivados (ASTM D5442)²⁸. Todavia, a aplicação prática no controle da qualidade de lubrificantes ainda é bastante limitada. Alguns estudos já foram publicados utilizando técnicas cromatográficas para análise estrutural de lubrificantes com objetivos diversos à caracterização de óleos básicos proposta neste trabalho.²⁹⁻³⁴

Métodos desenvolvidos para análises de petróleo cru podem ser adaptados, porém o perfil cromatográfico dos constituintes de lubrificantes é diferente, aumentando a concentração de moléculas com elevado ponto de ebulição, que eluem em tempos de retenção similares, dificultando a resolução dos picos. Embora os constituintes de lubrificantes estejam contidos no petróleo bruto, o cromatograma é alterado radicalmente devido a remoção de parafinas e aromáticos, que são predominantes em determinados tipos de óleo cru, juntamente com compostos naftênicos.⁶

3. METODOLOGIA

3.1 Óleos básicos e aditivos

As amostras necessárias para o desenvolvimento da pesquisa estavam disponíveis no Centro de Pesquisas e Análises Tecnológicas da ANP e foram identificados genericamente, sem expor as marcas comerciais. Estes foram cedidos a ANP por empresas do mercado de lubrificantes para o desenvolvimento de pesquisas e metodologias na área. Foram utilizados dezesseis óleos básicos. Com relação aos aditivos, seis diferentes tipos, divididos entre melhoradores de índices de viscosidade, depressores do ponto de fluidez e pacotes de aditivação que acumulam diferentes propriedades foram caracterizados separadamente e utilizados na preparação de amostras.

3.2 Preparo das amostras

Cerca de 100 mL de cada amostra foi preparada a partir da mistura de um ou mais óleos básicos com os respectivos aditivos escolhidos. Os critérios de seleção seguiram uma linha existente no mercado brasileiro de priorizar lubrificantes derivados de básicos do grupo I, II ou III. As respectivas massas foram aferidas em balança analítica com precisão de um décimo de miligrama. A amostra foi aquecida a 60°C e mantida em agitação por 30 minutos.

3.3 Análise de lubrificantes comerciais

Além de amostras de óleo básico e lubrificantes preparados, também foram analisados óleos de motor comerciais, coletados pelo PML em diferentes regiões do Brasil. Foram escolhidas 30 amostras com base nos seguintes critérios: natureza do produto, índice de qualidade da empresa e grau SAE. Também foram selecionadas amostras de empresas que comercializam produtos irregularmente, ou seja, sem o registro na ANP.

3.4 Análise cromatográfica

Para a determinação das concentrações de compostos n-parafínicos residuais foi construída uma curva de calibração externa com cinco padrões na faixa de 0,005% m/m a 0,1% m/m para cada uma das parafinas a seguir: n-tetradecano, n-hexadecano, n-nonadecano, n-eicosano. Além dos padrões, um branco contendo apenas cicloexano foi injetado. Compostos com número de carbonos inferiores a 14 não foram utilizados devido as suas concentrações em níveis de traço nos lubrificantes.

Para o preparo das amostras foram realizados testes preliminares (dados não apresentados) e a concentração considerada ideal foi de 15% m/m da amostra em cicloexano, sendo possível obter cromatogramas sem saturar o detector, minimizando a possibilidade de ocorrência de coeluição na área de interesse e, também, inserindo-a na faixa de concentração da curva de calibração.

As amostras foram preparadas em porcentagem mássica, utilizando balança calibrada de acordo com os requisitos da norma ABNT/ISO IEC 17025. Foi realizada a adição de cerca de 0,15 g da amostra, em seguida, adicionou-se o solvente ciclohexano até atingir 1 g de massa total, vedando o vial imediatamente após a conclusão da pesagem. A homogeneização do sistema foi promovida através de agitação manual até completa dissolução do óleo no solvente.

Para as análises das amostras preparadas, por meio de cromatografia gasosa, foi utilizado um cromatógrafo Agilent modelo 6890N com injetor automático da série 7683B, localizado no laboratório de cromatografia do Centro de Pesquisas e Análises Tecnológicas da ANP. Os parâmetros da análise cromatográfica estão dispostos na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros cromatográficos propostos para a análise dos óleos lubrificantes.

Coluna	Supelco Petrocol DH 50.2, coluna capilar de sílica fundida, 50 m de comprimento, 0,2 mm de largura e 0,5 μ m de espessura do filme
Fase móvel	Hélio
Detector	Ionização por chama (FID)
Temperatura inicial	100°C
Temperatura final	310°C
Tempo total	90 minutos
Split/Splitless	Split – 10:1
Temperatura do injetor	290°C
Temperatura do detector	310°C

A identificação das n-parafinas nas amostras foi realizada tanto pelo tempo de retenção quanto pela sobreposição dos respectivos cromatogramas com um dos pontos da curva. Inferiu-se que não ocorreu coeluição pelas características do perfil cromatográfico dos lubrificantes em geral e por não ter sido visualizado nenhum indício que poderia sugerir tal interpretação. É importante ressaltar que a área escolhida possui poucos sinais associados, o que facilitaria a identificação de possíveis sobreposições.

3.5 Caracterização físico-química

Com o intuito de obter um conjunto de dados mais abrangente, foi realizada a caracterização físico-química de cada amostra preparada, dos óleos básicos isolados e das amostras comerciais de lubrificantes. Todos os ensaios seguiram uma metodologia normalizada visando garantir a integridade e reprodutibilidade dos resultados (Tabela 3). Para a realização dos ensaios não foi necessário nenhum tipo de preparação de amostra.

Tabela 3. Metodologias normatizadas para caracterização físico-química dos óleos lubrificantes.

Propriedades físico-químicas	Norma	Equipamento utilizado
Teor de elementos – Ca, Zn, Mg, P, S.	ASTM D6481	Espectrômetro de Fluorescência de Raio-X S2 Puma – Bruker
Viscosidade cinemática a 40°C e 100°C	ASTM D7042	Viscosímetro Cannon CAV 2200
Viscosidade dinâmica à baixa temperatura	ASTM D5293	Viscosímetro CCS Cannon 2100
Índice de viscosidade	ASTM D2270	Viscosímetro Cannon CAV 2200

3.6 Análise de dados

Ao final da aquisição de dados, os resultados foram transferidos para planilhas de Excel e analisados através da Análise de Componentes Principais, chamado de PCA, utilizando a linguagem Python e a biblioteca *scikit-learning*. Os dados foram pré-tratados utilizando a função *StandardScaler* que promove uma padronização nos resultados. Foram estabelecidos três conjuntos de dados, os de óleos lubrificantes acabados sintéticos com classificação 5W juntamente com as amostras formuladas, todos os óleos lubrificantes comerciais analisados e de óleos básicos isolados. As variáveis físico-químicas selecionadas para o estudo dos óleos básicos foram índice de viscosidade, teor de enxofre e quantidade de n-parafinas. Para os demais, substituiu-se o teor de enxofre pela viscosidade dinâmica à baixa temperatura (-25°C, -30°C e -35°C a depender da amostra).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Construção da curva de calibração das n-parafinas

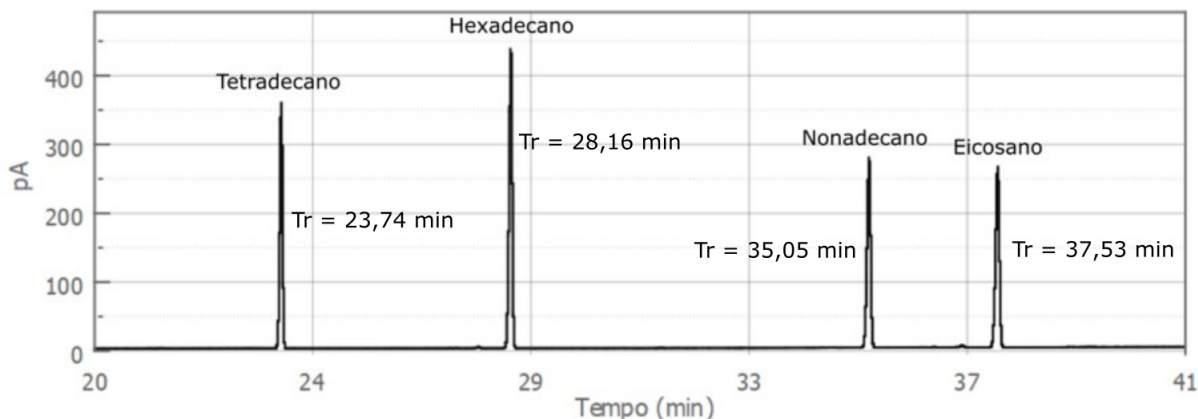
Além da análise qualitativa dos perfis cromatográficos, foi construída uma curva de calibração externa para a quantificação das n-parafinas nas diversas amostras de óleo. Através de análises prévias de cromatogramas obtidos por meio do método descrito na Tabela 2, foram escolhidas as n-parafinas que tivessem menor chance de coeluição cromatográfica em amostras reais de óleo lubrificante. Os padrões utilizados foram: n-tetradecano, n-hexadecano, n-nonadecano e n-eicosano. As análises não foram realizadas em triplicata.

Previamente, preparou-se um padrão, diluído em cicloexano, com concentração conhecida de n-parafinas para a verificação da intensidade do sinal de cada uma delas. Em seguida, comparou-se com amostras de lubrificantes minerais previamente analisadas. Através das informações obtidas, foi estimada a melhor faixa analítica para a realização do procedimento. As concentrações utilizadas na preparação da curva de calibração e o coeficiente de determinação (r^2) estão dispostos nos Tabela 4. O cromatograma obtido para o ponto 5 da curva está representado na Figura 5.

Tabela 4. Dados da curva de calibração externa para quantificação de n-parafinas

Ponto da Curva	n-tetradecano (%m/m)	n-hexadecano (%m/m)	n-nonadecano (%m/m)	n-eicosano (%m/m)
Ponto 1	0,00467	0,00643	0,00642	0,00490
Ponto 2	0,0103	0,0144	0,0106	0,0110
Ponto 3	0,0252	0,0352	0,0259	0,0268
Ponto 4	0,0494	0,0691	0,0507	0,0526
Ponto 5	0,0989	0,138	0,102	0,105
Coeficiente de determinação (r^2)	0,999983	0,999986	0,999979	0,999960

Figura 7. Cromatograma obtido para o Ponto 5 da curva.



4.2 Caracterização físico-química dos óleos básicos comerciais

Os óleos básicos disponíveis no Centro de Pesquisas e Análises Tecnológicas (CPT) foram identificados através de números, totalizando 16 amostras. Cabe ressaltar que nenhum básico do grupo II foi obtido junto aos fornecedores para a realização da pesquisa. A conformidade dos óleos básicos é determinada através das especificações contidas na Tabela 1. As amostras foram caracterizadas nos ensaios listados na Tabela 3 com o intuito de fornecer informações para a determinação das melhores análises para os óleos acabados e formulados. Também foram analisados de acordo com o método cromatográfico descrito na Tabela 2. Os resultados estão dispostos nas Tabelas 5, 6 e 7, com as legendas: sintéticos (S) e minerais (M).

Tabela 5. Resultados da caracterização da viscosidade cinemática para óleos básicos.

Identificação	Viscosidade Cinemática a 40°C (cSt)	Viscosidade Cinemática a 100°C (cSt)	Índice de Viscosidade
Óleo básico 1 (M)	47,57	7,24	112
Óleo básico 2 (M)	10,68	2,75	96
Óleo básico 3 (M)	49,32	7,13	102
Óleo básico 4 (M)	30,88	5,31	104
Óleo básico 5 (S)	19,04	4,22	129
Óleo básico 6 (S)	34,50	6,16	128
Óleo básico 7 (S)	46,13	7,85	140
Óleo básico 8 (S)	30,71	5,90	140
Óleo básico 9 (S)	47,28	7,942	139
Óleo básico 10 (M)	26,86	4,913	106
Óleo básico 11 (M)	434,9	29,42	96
Óleo básico 12 (M)	30,78	5,355	107
Óleo básico 13 (M)	58,50	9,050	133
Óleo básico 14 (S)	7,232	2,371	164
Óleo básico 15 (M)	52,29	7,328	99
Óleo básico 16 (S)	390,5	38,70	147

Legenda: S – Sintético; M – Mineral

Com base nos resultados, é possível observar que cada óleo básico possui propriedades viscosimétricas únicas, que estão relacionadas com seu processo de fabricação, os tornando passíveis de utilização em determinados tipos de lubrificantes acabados, geralmente associados a melhoradores de índice de viscosidade que alteram essa propriedade. Apesar da viscosidade de um lubrificante acabado ser um parâmetro importante e dependente do óleo básico, sua alteração também pode ser promovida por aditivos, aumentando a dificuldade de usá-la como indicativo de fraudes em óleos básicos.

Tabela 6. Resultados de viscosidade dinâmica à baixa temperatura para óleos básicos (OB).

Identificação	Visc. dinâmica a -10°C	Visc. dinâmica a -15°C	Visc. dinâmica a -20°C	Visc. dinâmica a -25°C	Visc. dinâmica a -30°C	Visc. dinâmica a -35°C
OB 1 (M)	1145	2017	3778	7990	17170	-
OB 2 (M)	180	243	258	431	788	1503
OB 3 (M)	1597	3359	7817	-	-	-
OB 4 (M)	740	1417	2849	6443	14758	-
OB 5 (S)	-	-	469	785	1347	2440
OB 6 (S)	-	-	1493	2578	4740	9567
OB 7 (S)	-	-	1537	2536	4361	7817
OB 8 (S)	-	-	816	1312	2084	3633
OB 9 (S)	717	1114	1738	2790	4711	8373
OB 10 (M)	494	847	1524	2859	5787	12454
OB 11 (M)	64266	207664	843556	-	-	-
OB 12 (M)	891	1653	3285	7019	17908	-
OB 13 (M)	930	990	1894	3485	12218	19157
OB 14 (S)	127919	-	-	-	-	-
OB 15 (M)	1704	3218	6712	13867	-	-
OB 16 (S)	14158	-	-	-	-	-

Legenda: S – Sintético; M – Mineral

Através da análise dos resultados, é possível perceber variações levando a crer que a viscosidade dinâmica à baixa temperatura constitui um bom indicador para possíveis fraudes na natureza do óleo básico utilizado. Quando se comparam as amostras OB 4 e OB 6 percebe-se que, apesar de possuírem viscosidades cinemáticas a 40°C similares, a sintética estaria conforme a -30°C enquanto a mineral não. Além disso, apenas dois dos óleos básicos minerais analisados atenderiam a especificação a -30°C e somente um deles a -35°C.

Levando em consideração a especificação da tabela SAE J300, lubrificantes comercializados como sintéticos com não conformidade para esse parâmetro poderiam ser indicados por testes cromatográficos extras para verificação do perfil de n-parafinas.

Tabela 7. Resultados da caracterização do teor de enxofre para óleos básicos.

Identificação	Enxofre
Óleo básico 1 (M)	1165
Óleo básico 2 (M)	4512
Óleo básico 3 (M)	198
Óleo básico 4 (M)	7963
Óleo básico 5 (S)	ND
Óleo básico 6 (S)	ND
Óleo básico 7 (S)	ND
Óleo básico 8 (S)	ND
Óleo básico 9 (S)	ND
Óleo básico 10 (M)	3005
Óleo básico 11 (M)	633
Óleo básico 12 (M)	169
Óleo básico 13 (M)	3291
Óleo básico 14 (S)	ND
Óleo básico 15 (M)	7862
Óleo básico 16 (S)	ND

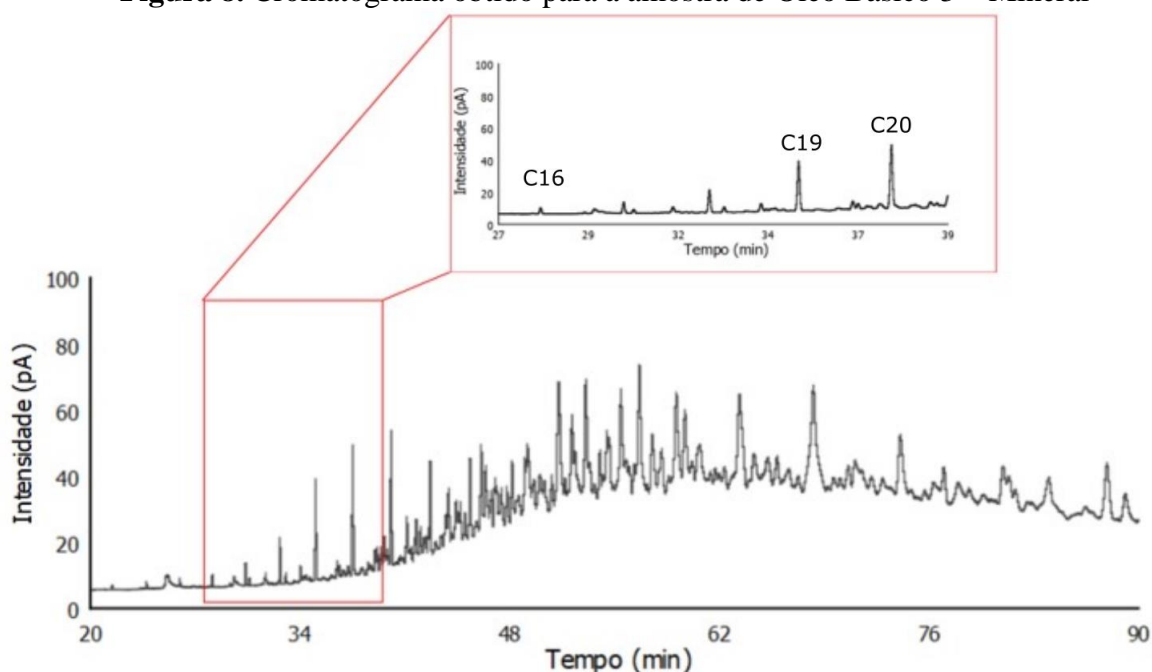
Legenda: S – Sintético; M – Mineral; ND – Não Detectado

Os óleos minerais do grupo I, tendem a possuir teor de enxofre mais elevado, embora não seja uma regra, já que uma determinada refinaria pode utilizar matéria-prima com menor teor de enxofre ou realizar processos de redução percentual desse elemento após seu fracionamento. Já as propriedades dos óleos sintéticos são completamente distintas, com enxofre tendendo a zero devido aos processos adicionais realizados. Cabe ressaltar que os óleos básicos analisados possuíam quantidades inferiores a 100 mg/L de elementos como cálcio, magnésio, zinco e fósforo.

Além do óleo básico, o enxofre contido em lubrificantes pode estar associado a tiocompostos presentes no pacote de aditivação. Caso uma amostra, que conste como sintética no rótulo, possua elevado teor de enxofre juntamente com aditivação ausente, tem-se um excelente indicativo para um cenário de fraude no óleo básico.

Com relação a análise constitucional por CG-FID, percebe-se, qualitativamente, diferenças significativas nos perfis cromatográficos entre os óleos básicos do grupo I (Figura 9) e III (Figura 11). Nenhum óleo básico do grupo II foi obtido junto aos fornecedores para a realização dos estudos.

Figura 8. Cromatograma obtido para a amostra de Óleo Básico 3 – Mineral



Todos os óleos básicos do grupo I analisados possuíam picos referentes a parafinas (C15-C20) de cadeia normal, ainda que em diferentes proporções. As parafinas acima de C21 não foram analisadas neste estudo pela falta de padrões no laboratório, no entanto, foi possível perceber semelhanças entre alguns desses óleos com petróleos brutos parafínicos (Figura 10), indicando a possibilidade da presença desses tipos de compostos em quantidades apreciáveis.

Figura 9. Cromatograma obtido para petróleo parafínico leve.

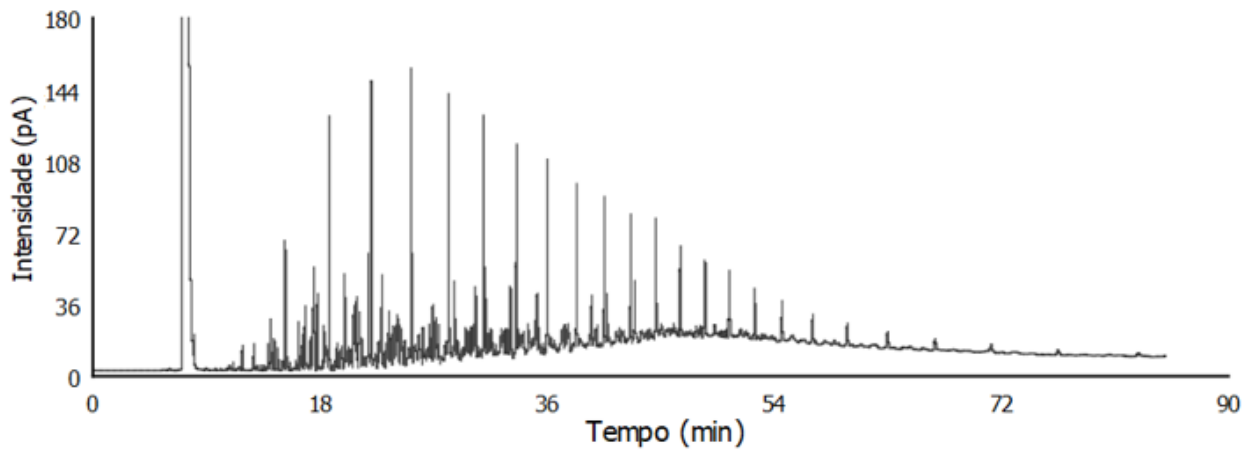
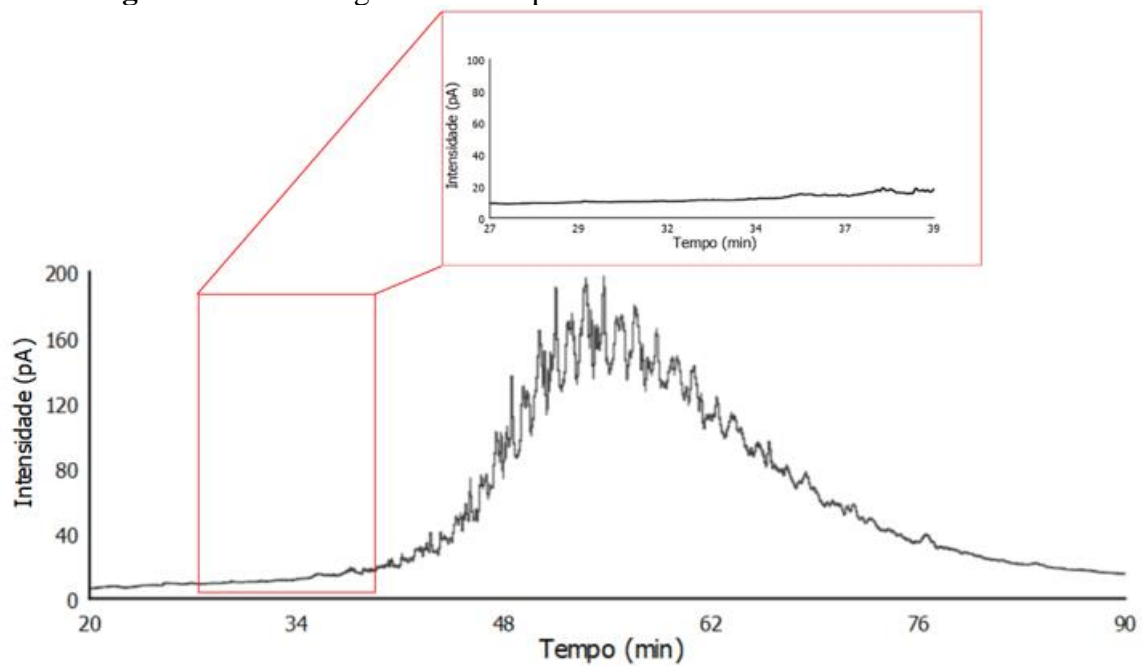


Figura 10. Cromatograma obtido para a amostra de Óleo Básico 5 - Sintético.



Para os básicos sintéticos, o perfil cromatográfico obtido difere significativamente dos minerais do grupo I e do petróleo parafínico. O cromatograma apresentado na Figura 11 é referente a um básico do grupo III que possui elevada quantidade de compostos com tempos de retenção entre 45 e 70 minutos, causando a precária resolução dos picos. Com relação aos óleos básicos sintéticos, não foram observados sinais referentes as n-parafinas analisadas em nenhum dos cromatogramas.

Tabela 8. Quantificação de n-parafinas em óleos básicos.

Identificação	C14 (%m/m)	C16 (%m/m)	C19 (%m/m)	C20 (%m/m)	Total (%m/m)
Óleo básico 1 (M)	ND	ND	0,01	0,02	0,03
Óleo básico 2 (M)	0,03	0,26	0,99	0,57	1,85
Óleo básico 3 (M)	ND	ND	0,09	0,12	0,22
Óleo básico 4 (M)	ND	0,01	0,09	0,10	0,21
Óleo básico 5 (S)	ND	ND	ND	ND	-
Óleo básico 6 (S)	ND	ND	ND	ND	-
Óleo básico 7 (S)	ND	ND	ND	ND	-
Óleo básico 8 (S)	ND	ND	ND	ND	-
Óleo básico 9 (S)	ND	ND	ND	ND	-
Óleo básico 10 (M)	ND	0,01	0,22	0,31	0,54
Óleo básico 11 (M)	ND	0,02	0,03	0,02	0,07
Óleo básico 12 (M)	ND	0,01	0,21	0,28	0,50
Óleo básico 13 (M)	0,03	0,05	0,08	0,07	0,23
Óleo básico 14 (S)	ND	ND	ND	ND	-
Óleo básico 15 (M)	ND	0,02	0,09	0,08	0,19
Óleo básico 16 (S)	ND	ND	ND	ND	-

Legenda: S – Sintético; M – Mineral; ND – Não Detectado

Conforme esperado, devido aos tratamentos adicionais para óleos do grupo III que alteram de forma significativa a composição dos óleos sintéticos, estes possuem teores de n-parafinas tão baixos que não puderam ser detectados pelo método. Com relação aos básicos dos grupos IV e V, o enxofre não é esperado devido a matéria prima não estar relacionada com fontes fósseis. Em contrapartida, os óleos minerais possuem teores de n-parafinas com 14, 16, 19 e 20 carbonos relativamente altos dada a baixa prevalência de compostos com número de carbonos inferiores a vinte em óleos lubrificantes.

4.3 Análise de aditivos de óleos lubrificantes

Aditivos para óleos lubrificantes conferem propriedades que somente o óleo básico é incapaz de alcançar. Portanto, por fazer parte da matriz de um lubrificante, é importante observar seus efeitos na análise constitucional dos óleos acabados. Primeiramente, é importante frisar que não é possível realizar as análises de viscosidade cinemática e viscosidade dinâmica à baixa temperatura para essas amostras devido a sua elevada viscosidade, que impede a realização da amostragem pelo equipamento. Também não foi possível realizar a quantificação dos elementos químicos devido ao ataque das substâncias concentradas ao filme de polipropileno utilizado no equipamento de raio-x. Sendo assim, a cromatografia foi a única análise realizada. Os resultados estão dispostos na Tabela 9. As legendas são: MIV - melhorador do índice de viscosidade e PPD – abaixador do ponto de fluidez

Tabela 9. Quantificação de n-parafinas para as amostras de aditivos.

Identificação	C14 (%m/m)	C16 (%m/m)	C19 (%m/m)	C20 (%m/m)	Soma (%m/m)
Pacote de Aditivos 1	ND	ND	ND	ND	ND
Pacote de Aditivos 2	ND	ND	ND	ND	ND
MIV 1	ND	0,02	0,04	0,06	0,12
MIV 2	ND	ND	0,03	0,03	0,06
PPD 1	ND	0,03	0,03	0,02	0,09
PPD 2	0,02	ND	0,03	0,04	0,08

Legenda: ND – Não Detectado

Apesar dos resultados indicarem a presença em quantidades acima de 0,05% de n-parafinas, deve-se considerar que a concentração foi calculada para os aditivos MIV e PPD concentrados. Os pacotes de aditivos 1 e 2 não possuíam n-parafinas. Os melhoradores do índice de viscosidade geralmente são diluídos 10 ou mais vezes em óleos acabados, tornando a sua influência na análise praticamente nula. Para aditivos abaixadores do ponto de fluidez a situação é ainda menos impactante, visto que a concentração desse aditivo tende a não ultrapassar 0,5%

no óleo acabado. Portanto, através da análise dos aditivos, chegou-se à conclusão de que sua interferência é baixa nas análises das amostras de lubrificantes.

4.4 Análise de óleos lubrificantes formulados na ANP

Foram formuladas seis diferentes amostras com os óleos básicos 4 e 5 para identificar possíveis diferenças relacionadas as características físico-químicas e aos dados cromatográficos. As quantidades do pacote de aditivos, melhorador do índice de viscosidade (MIV) e abaixador do ponto de fluidez (PPD) foram calculadas de acordo com as especificações dos produtores. As massas e as respectivas porcentagens utilizadas para tal formulação estão dispostas na Tabela 10.

Tabela 10. Dados da composição das amostras formuladas

Identificação	Óleo básico mineral	Óleo básico sintético	Pacote de aditivos	MIV	PPD	Total
AF1	82,6%	0,0%	9,0%	8,0%	0,4%	100%
AF2	74,4%	8,2%	9,0%	8,0%	0,4%	100%
AF3	62,0%	20,6%	9,0%	8,0%	0,4%	100%
AF4	41,3%	41,3%	9,0%	8,0%	0,4%	100%
AF5	20,6%	62,0%	9,0%	8,0%	0,4%	100%
AF6	0%	82,6%	9,0%	8,0%	0,4%	100%

Para a formulação das amostras buscou-se utilizar diferentes proporções de óleos básicos para visualizar as possíveis diferenças causadas no perfil cromatográfico e nas propriedades-chave da detecção de fraudes.

Tabela 11. Resultados de viscosidade dinâmica à baixa temperatura (mPa.s) para as amostras formuladas.

Identificação	Visc. dinâmica a -20°C	Visc. dinâmica a -25°C	Visc. dinâmica a -30°C	Visc. dinâmica a -35°C
AF 1	4173	4978	10020	22834
AF 2	3546	4222	10946	25338
AF 3	3164	4930	8812	14241
AF 4	1976	3502	6751	13915
AF 5	1396	2337	4208	8649
AF 6	1163	1777	3017	5618

Os resultados da Tabela 11 indicam que todos os óleos formulados contendo óleo mineral não atenderiam a especificação máxima de 6200 mPa.s a temperatura de -35°C e apenas AF5 e AF6 a atenderiam em -30°C (6600 mPa.s). Com os resultados acima, fica demonstrada a tendência de desvios com relação a especificação que podem levar a não conformidade de óleos adulterados quanto a natureza do básico.

Tabela 12. Resultados de viscosidade cinemática para amostras formuladas.

Identificação	Viscosidade Cinemática a 40°C (cSt)	Viscosidade Cinemática a 100°C (cSt)	Índice de Viscosidade
AF 1	96,11	13,83	146
AF 2	91,44	13,54	150
AF 3	81,56	12,65	154
AF 4	68,30	11,36	160
AF 5	62,57	10,98	169
AF 6	57,74	10,63	177

A principal diferença observada nos dados acima é referente ao índice de viscosidade que varia consideravelmente ao comparar a amostra AF1 e AF6. Portanto, óleos lubrificantes com índice de viscosidade relativamente baixos poderiam ser indicados para a análise

cromatográfica. As variações na viscosidade cinemática a 40°C e 100°C estão de acordo com a viscosidade inicial dos óleos básicos utilizados, visto que o mineral tinha maior valor de viscosidade quando comparado com o sintético.

Tabela 13. Quantificação de n-parafinas para as amostras formuladas.

Identificação	C14	C16	C19	C20	Soma
AF 1	ND	0,01	0,08	0,10	0,20
AF 2	ND	0,01	0,07	0,08	0,16
AF 3	ND	0,01	0,06	0,07	0,14
AF 4	ND	ND	0,04	0,05	0,09
AF 5	ND	ND	0,02	0,03	0,05
AF 6	ND	ND	0,00	0,01	0,01

Legenda: ND – Não Detectado

Percebe-se a diminuição considerável da porcentagem total das n-parafinas analisadas à medida que a proporção de óleo sintético aumenta. Tal resultado era esperado e poderia ter sido simulado matematicamente com base nas quantificações dos constituintes isoladamente, no entanto, optou-se por obter os respectivos cromatogramas para a análise do perfil cromatográfico com base nas diferenças entre as amostras.

4.5 Análise de óleos lubrificantes comerciais

Os óleos lubrificantes utilizados foram coletados para a realização do Programa de Monitoramento de Lubrificantes da ANP nos anos de 2019 e 2020 em estabelecimentos comerciais de diversos Estados do país, por intermédio de universidades ou centros de pesquisa contratados para tal procedimento. As amostras analisadas foram escolhidas com base nas informações dos rótulos, como a natureza do óleo básico, grau SAE e índice de qualidade da empresa. Algumas das amostras selecionadas não possuíam registro na ANP, sendo, portanto, produtos comercializados irregularmente. Os resultados estão disponíveis nas Tabelas 14, 15, 16 e 17. As legendas utilizadas nas colunas de identificação foram: S – Sintético; SS – Semissintético; M – Mineral.

Tabela 14. Resultados de viscosidade cinemática para lubrificantes comerciais.

Identificação	Viscosidade Cinemática a 40°C (cSt)	Viscosidade Cinemática a 100°C (cSt)	Índice de Viscosidade
Amostra 1 (S)	81,94	10,87	119
Amostra 2 (S)	65,60	11,31	167
Amostra 3 (S)	136,0	17,75	145
Amostra 4 (S)	58,19	10,05	161
Amostra 5 (S)	74,13	11,12	140
Amostra 6 (S)	73,54	12,53	174
Amostra 7 (S)	81,34	12,16	145
Amostra 8 (S)	78,85	11,81	144
Amostra 9 (S)	60,89	9,010	125
Amostra 10 (S)	102,1	14,43	145
Amostra 11 (S)	66,61	11,54	169
Amostra 12 (S)	65,42	10,45	148
Amostra 13 (S)	79,47	11,65	139
Amostra 14 (S)	83,33	13,72	169
Amostra 15 (S)	40,64	7,860	168
Amostra 16 (S)	60,06	10,85	174
Amostra 17 (S)	72,01	11,99	164
Amostra 18 (S)	79,88	13,58	174
Amostra 19 (SS)	62,39	9,740	139
Amostra 20 (S)	85,44	14,13	171
Amostra 21 (S)	56,96	10,07	166
Amostra 22 (S)	42,46	7,984	163
Amostra 23 (S)	63,14	11,55	180
Amostra 24 (S)	46,59	8,392	158

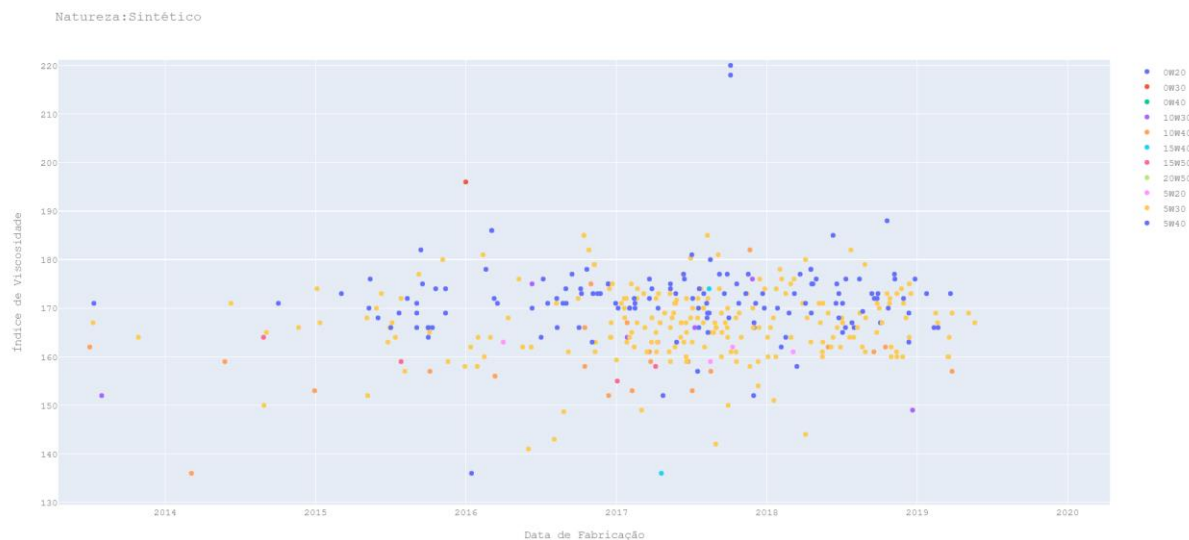
Amostra 25 (SS)	68,09	10,05	132
Amostra 26 (M)	72,37	10,68	135
Amostra 27 (SS)	68,85	10,70	144
Amostra 28 (SS)	92,70	14,04	155
Amostra 29 (SS)	89,79	14,02	161
Amostra 30 (M)	102,8	14,53	145

Legenda: S – Sintético; SS – Semissintético; M – Mineral

Conforme discutido anteriormente, o resultado de viscosidade cinemática e índice de viscosidade é influenciado principalmente pelo aditivo MIV e os óleos básicos. Geralmente resultados não conformes nesse parâmetro indicam para um balanço de massa incorreto de um desses dois componentes, além de indicar que o processo de controle de qualidade da empresa produtora é falho, especialmente quando o desvio com relação a especificação é elevado.

Ao realizar a análise dos índices de viscosidade, percebe-se que os resultados da amostra 1 (119) e da amostra 9 (125) destoam das demais, podendo ser um indicativo de fraude nos óleos básicos utilizados ou na ausência do aditivo melhorador de índice de viscosidade.

Figura 11. Resultados de índice de viscosidade de óleos sintéticos analisados no PML.



Os dados da Figura 12 indicam uma concentração intensa de resultados na faixa de 160-180, coerente com os resultados da amostra formulada AF6, além de um número bastante reduzido de amostras com índices de viscosidade abaixo de 150. Tendo em vista esse

comportamento médio, amostras com resultados inferiores poderiam ser consideradas suspeitas quanto a adulteração.

Tabela 15. Resultados de viscosidade dinâmica à baixa temperatura para lubrificantes comerciais.

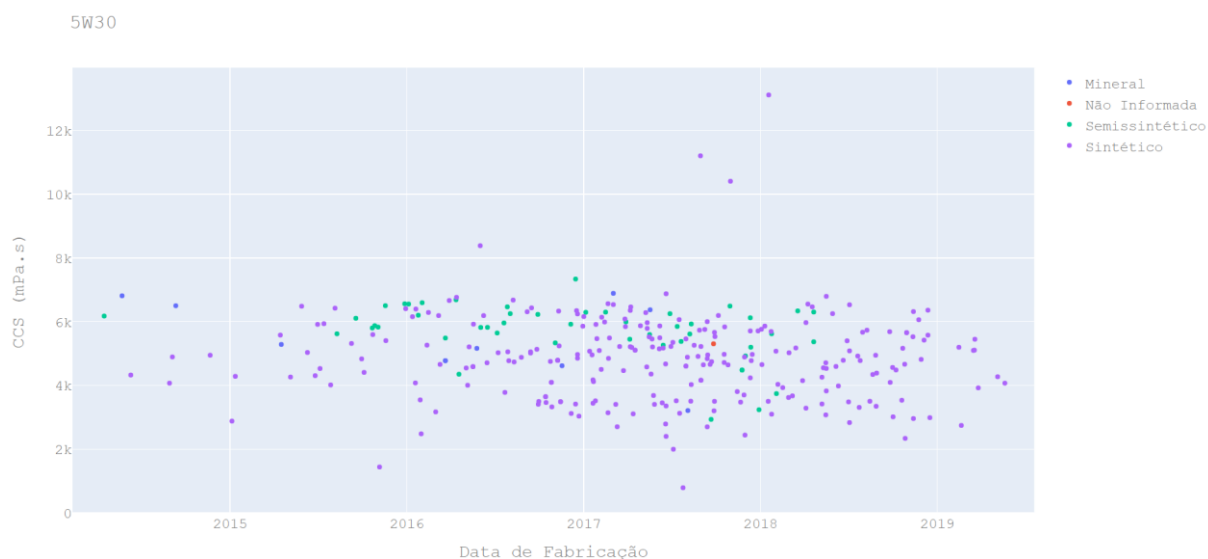
Identificação	Viscosidade dinâmica a -25°C	Viscosidade dinâmica a -30°C	Viscosidade dinâmica a -35°C
Amostra 1 (S)	-	53348	-
Amostra 2 (S)	-	4465	-
Amostra 3 (S)	-	49499	-
Amostra 4 (S)	-	5060	-
Amostra 5 (S)	-	8925	-
Amostra 6 (S)	-	4776	-
Amostra 7 (S)	-	8308	-
Amostra 8 (S)	-	14166	-
Amostra 9 (S)	-	23522	-
Amostra 10 (S)	-	21396	-
Amostra 11 (S)	-	1470	-
Amostra 12 (S)	-	8719	-
Amostra 13 (S)	-	13873	-
Amostra 14 (S)	-	1574	-
Amostra 15 (S)	-	-	4959
Amostra 16 (S)	-	3839	-
Amostra 17 (S)	-	5706	-
Amostra 18 (S)	-	3845	-
Amostra 19 (SS)	-	8898	-
Amostra 20 (S)	-	27614	-
Amostra 21 (S)	-	2603	-

Amostra 22 (S)	-	-	5704
Amostra 23 (S)	-	1604	-
Amostra 24 (S)	-	4124	-
Amostra 25 (SS)	6376	-	-
Amostra 26 (M)	6595	-	-
Amostra 27 (SS)	3081	-	-
Amostra 28 (SS)	6080	-	-
Amostra 29 (SS)	6262	-	-
Amostra 30 (M)	7463	-	-

Legenda: S – Sintético; SS – Semissintético; M – Mineral

Para o ensaio de viscosidade dinâmica à baixa temperatura diversas amostras foram consideradas não conformes. Destacam-se as amostras 1 e 9, que apresentaram índices de viscosidade baixos. As amostras 3, 5, 7, 8, 10, 12, 13 e 20 também não atendem a especificação. A amostra 30 atende a especificação devido a tolerância da especificação. A extensão dos desvios, com relação a especificação, é diferente em cada caso, que, em alguns deles, chega a ser superiores a 20000 mPa.s, indicando problemas graves relacionados a composição do lubrificante.

Figura 12. Resultados de viscosidade dinâmica à baixa temperatura (CCS) para amostras 5W30 analisadas no PML



A Figura 13 é ilustrativa para demonstrar que a grande maioria das amostras analisadas está em conformidade com o limite máximo de 6600 mPa.s para produtos 5W. As principais suspeitas de fraudes em óleos básicos seriam direcionadas a produtos com resultados de viscosidade dinâmica à baixa temperatura fora de especificação.

Tabela 16. Resultados de teor de elementos para lubrificantes comerciais.

Identificação	Cálcio (mg/L)	Magnésio (mg/L)	Zinco (mg/L)	Fósforo (mg/L)	Enxofre (mg/L)
Amostra 1 (S)	2108	529	930	779	2074
Amostra 2 (S)	1507	20	938	723	2195
Amostra 3 (S)	20	0	2	0	183
Amostra 4 (S)	1014	840	847	738	2508
Amostra 5 (S)	4	0	5	0	426
Amostra 6 (S)	3440	0	1016	886	2510
Amostra 7 (S)	110	0	34	21	1650
Amostra 8 (S)	348	0	143	126	1993
Amostra 9 (S)	2132	0	979	760	2269
Amostra 10 (S)	1041	0	475	426	3184
Amostra 11 (S)	3980	0	1231	996	2597
Amostra 12 (S)	2269	0	1069	934	2785
Amostra 13 (S)	715	0	302	237	1424
Amostra 14 (S)	1486	0	1013	895	3520
Amostra 15 (S)	2315	0	930	785	2310
Amostra 16 (S)	1157	1289	1262	1062	3053
Amostra 17 (S)	1895	0	842	736	2343
Amostra 18 (S)	2098	0	762	681	3179
Amostra 19 (SS)	2170	0	806	646	1840
Amostra 20 (S)	2904	0	803	651	1840

Amostra 21 (S)	5400	0	2113	1757	4257
Amostra 22 (S)	3078	0	1042	970	4202
Amostra 23 (S)	4342	0	1288	1130	3179
Amostra 24 (S)	2993	0	942	847	2635
Amostra 25 (SS)	1468	415	864	696	2235
Amostra 26 (M)	1132	832	958	814	3169
Amostra 27 (SS)	2661	0	1172	1079	6451
Amostra 28 (SS)	3338	162	2250	2091	9640
Amostra 29 (SS)	3167	0	1630	1384	3452
Amostra 30 (M)	2575	122	1468	1382	6659

Legenda: S – Sintético; SS – Semissintético; M – Mineral

Conforme discutido anteriormente, o teor enxofre é importante em casos como os das amostras 5, 7 e 8. Percebe-se que a aditivação das duas primeiras é ausente (abaixo de 100 ppm para a maioria dos elementos) e a terceira com concentrações dos elementos cálcio, zinco e fósforo baixos, porém com enxofre elevado. Nesses três casos, existe a suspeita de fraude em óleos básicos devido a classificação da Resolução ANP 669/2017 que determina a concentração máxima de enxofre em óleos básicos do grupo III de 0,03%, ou seja, menor que 300 ppm, portanto, como a amostra está com aditivação tendendo a zero ou bastante baixa, o enxofre contido na amostra teria necessariamente que estar associado ao óleo básico.

Tabela 17. Resultados da quantificação de n-parafinas para lubrificantes comerciais.

Identificação	C14	C16	C19	C20	Soma
Amostra 1 (S)	ND	ND	ND	ND	-
Amostra 2 (S)	ND	ND	ND	ND	-
Amostra 3 (S)	ND	0.01	0.26	0.23	0.50
Amostra 4 (S)	ND	ND	ND	ND	-
Amostra 5 (S)	ND	0.02	0.22	0.19	0.43

Amostra 6 (S)	ND	ND	ND	ND	-
Amostra 7 (S)	0.01	0.03	0.06	0.06	0.16
Amostra 8 (S)	0.01	0.02	0.06	0.05	0.14
Amostra 9 (S)	ND	0.01	0.13	0.13	0.27
Amostra 10 (S)	0.02	0.06	0.04	0.04	0.16
Amostra 11 (S)	ND	ND	0.01	0.01	0.02
Amostra 12 (S)	0.01	0.02	0.02	0.02	0.07
Amostra 13 (S)	ND	0.01	0.01	0.01	0.03
Amostra 14 (S)	ND	ND	0.02	0.02	0.04
Amostra 15 (S)	ND	ND	ND	ND	-
Amostra 16 (S)	ND	ND	ND	ND	-
Amostra 17 (S)	ND	ND	ND	ND	-
Amostra 18 (S)	ND	ND	ND	ND	-
Amostra 19 (SS)	0.01	0.02	0.03	0.03	0.09
Amostra 20 (S)	0.02	0.06	0.10	0.10	0.28
Amostra 21 (S)	ND	ND	ND	ND	-
Amostra 22 (S)	ND	ND	0.01	0.02	0.03
Amostra 23 (S)	0.02	0.04	0.05	0.04	0.15
Amostra 24 (S)	ND	ND	ND	ND	-
Amostra 25 (SS)	ND	ND	ND	ND	-
Amostra 26 (M)	ND	ND	0.01	0.02	0.03
Amostra 27 (SS)	ND	ND	0.04	0.05	0.09
Amostra 28 (SS)	ND	ND	0.03	0.05	0.08
Amostra 29 (SS)	ND	ND	0.12	0.11	0.23
Amostra 30 (M)	ND	ND	0.02	0.04	0.06

Legenda: S – Sintético; SS – Semissintético; M – Mineral; ND – Não Detectado

Os dados da quantificação de n-parafinas nas amostras de lubrificantes fornecem resultados interessantes, principalmente quando comparados com os demais dados:

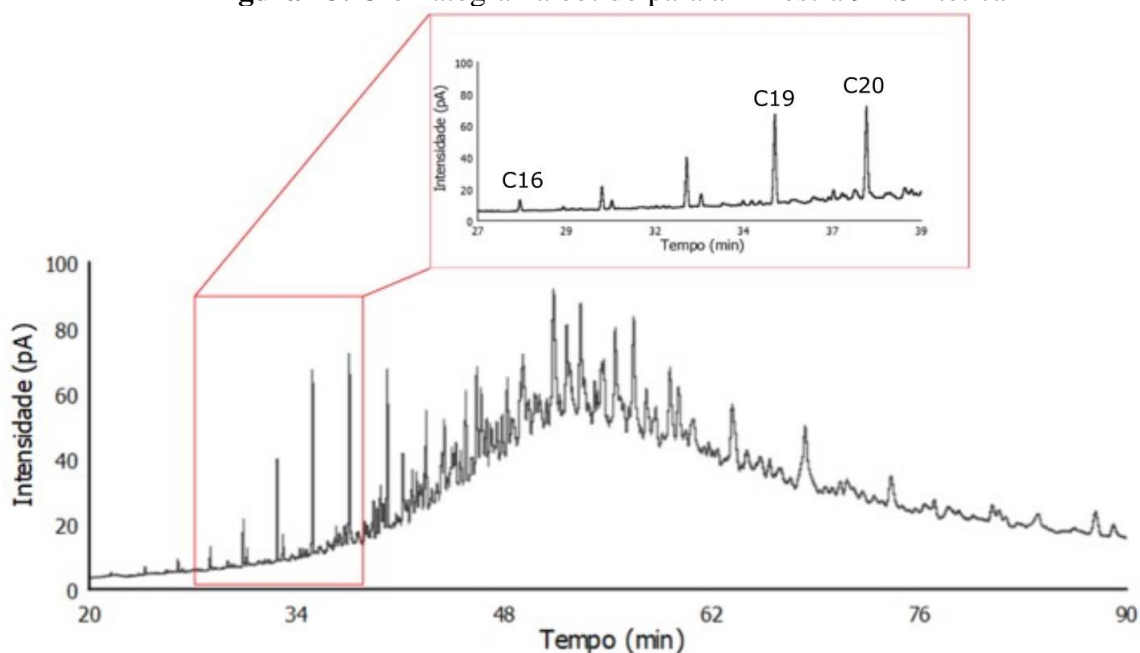
1) Das 10 amostras sintéticas reprovadas na viscosidade dinâmica à baixa temperatura, 7 delas apresentaram a soma dos teores das n-parafinas quantificadas acima de 0,14% sendo que uma delas atingiu 0,50%. Dentre essas 7 amostras, duas delas não possuíam registro e estavam sendo comercializadas irregularmente. As outras cinco amostras foram produzidas por empresas que possuem elevados índices de não conformidade.

2) Das 8 amostras que apresentaram a soma do teor de n-parafinas acima de 0,14%, seis delas possuíam índice de viscosidade abaixo de 145.

3) As amostras 5, 7 e 8 que possuíam teor de enxofre em desacordo com o esperado para óleos lubrificantes sintéticos não aditivados corretamente, tiveram seus resultados do teor total de n-parafinas de 0,425%, 0,163% e 0,141%.

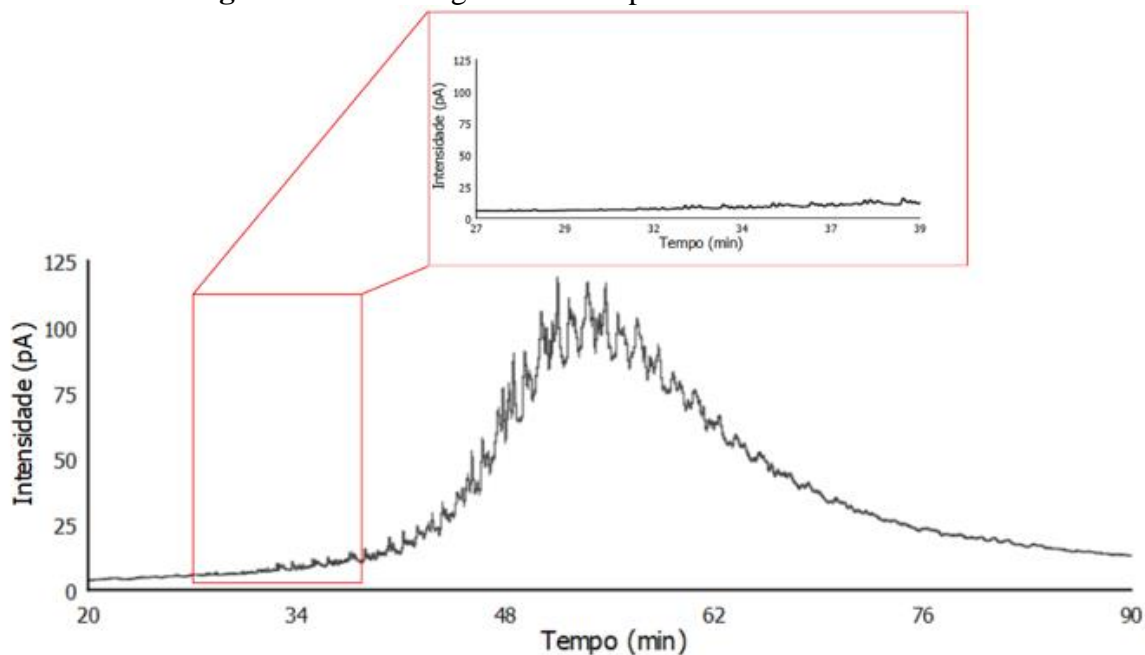
4) 13 óleos sintéticos analisados considerados conforme quanto a viscosidade dinâmica à baixa temperatura, com índices de viscosidade acima de 160, aditivados corretamente e produzidos por empresas com elevados índices de qualidade, apresentaram resultados inferiores a 0,04% na soma das porcentagens das n-parafinas quantificadas.

Figura 13. Cromatograma obtido para a Amostra 9 - Sintética



O perfil cromatográfico acima indica a presença das n-parafinas analisadas em intensidade apreciável. No caso em questão, foi reportado um valor de 23522 mPa.s para viscosidade dinâmica à baixa temperatura a -30°C, 125 de índice de viscosidade e 0,275% de teor total de n-parafinas analisadas.

Figura 14. Cromatograma obtido para a Amostra 6 - Sintética

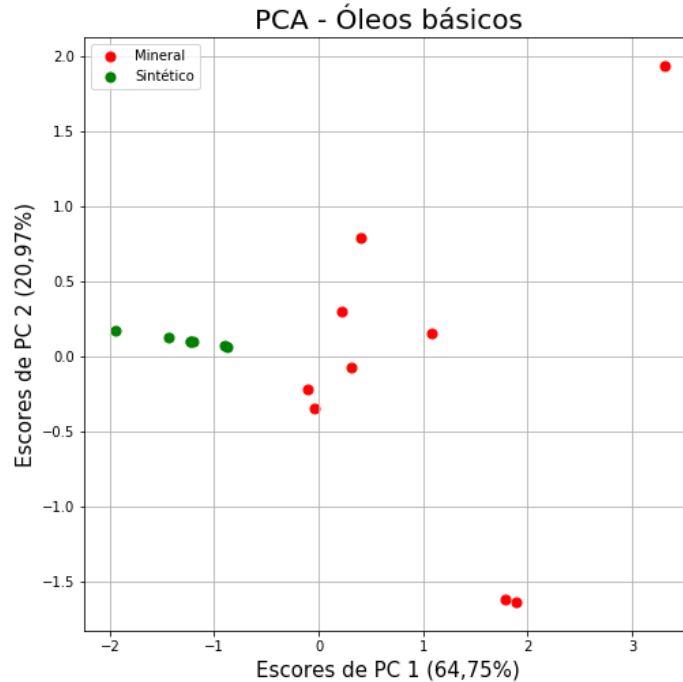


Diferentemente do cromatograma apresentado na Figura 14, as n-parafinas estudadas não foram detectadas na amostra. O resultado para o ensaio de viscosidade dinâmica à baixa temperatura a -30°C foi de 4776 com um índice de viscosidade de 174. O perfil cromatográfico obtido para esta amostra se assemelha a diversas outras que atendem a todas as especificações e possuem índices de viscosidade acima de 150. Os demais cromatogramas podem ser visualizados no Apêndice A – Cromatogramas.

4.7 Análise dos dados por PCA

Apesar do conjunto de dados relativamente pequeno, foi possível realizar a análise estatística dos dados, ainda que simplificada, para verificação de padrões. Três conjuntos de dados foram analisados. O primeiro deles se refere aos óleos básicos, cujos resultados expostos nas Tabelas 5 (índice de viscosidade), 7 (teor de enxofre) e 8 (total de n-parafinas) foram utilizados para a realização dos cálculos. Os valores ausentes foram substituídos por zero. Os resultados estão dispostos na Figura 16.

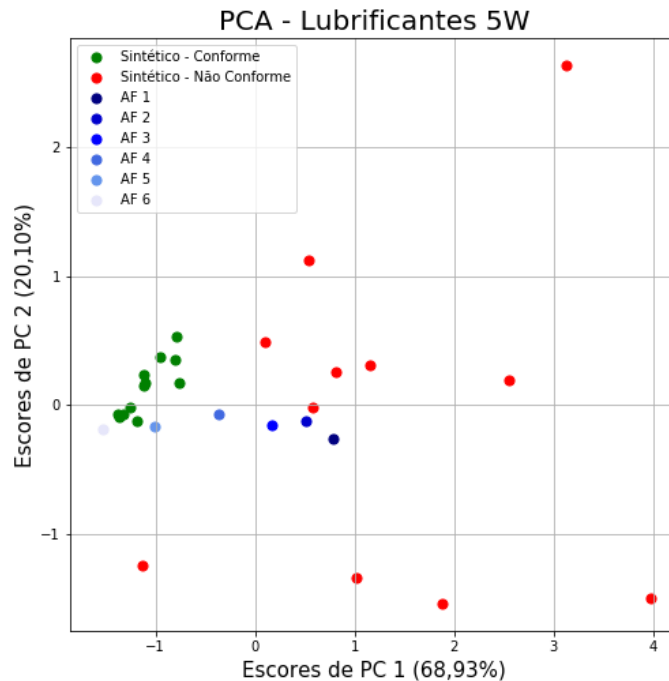
Figura 15. Gráfico de escores para a análise de PCA para o grupo de óleos básicos.



Por meio da análise da Figura 16, é possível verificar que os óleos básicos sintéticos tendem a se agrupar devido as propriedades bastante semelhantes, enquanto os minerais tendem a ficar mais dispersos pela maior variação nos resultados, principalmente no teor de enxofre. Os resultados de viscosidade dinâmica à baixa temperatura não foram utilizados por causa da heterogeneidade dos dados, visto que a temperatura de análise varia substancialmente a depender da amostra.

Para o segundo conjunto de dados foram selecionados somente óleos cujos rótulos continham a informação que o produto era de natureza sintética. As amostras formuladas também foram inseridas na análise. Os dados utilizados para os cálculos foram: índice de viscosidade (Tabelas 11 e 13), teor de n-parafinas totais (Tabelas 12 e 16) e viscosidade dinâmica à baixa temperatura (Tabelas 10 e 14). A conformidade da amostra mencionada na legenda se refere ao resultado da amostra no ensaio de viscosidade dinâmica à baixa temperatura a -30°C .

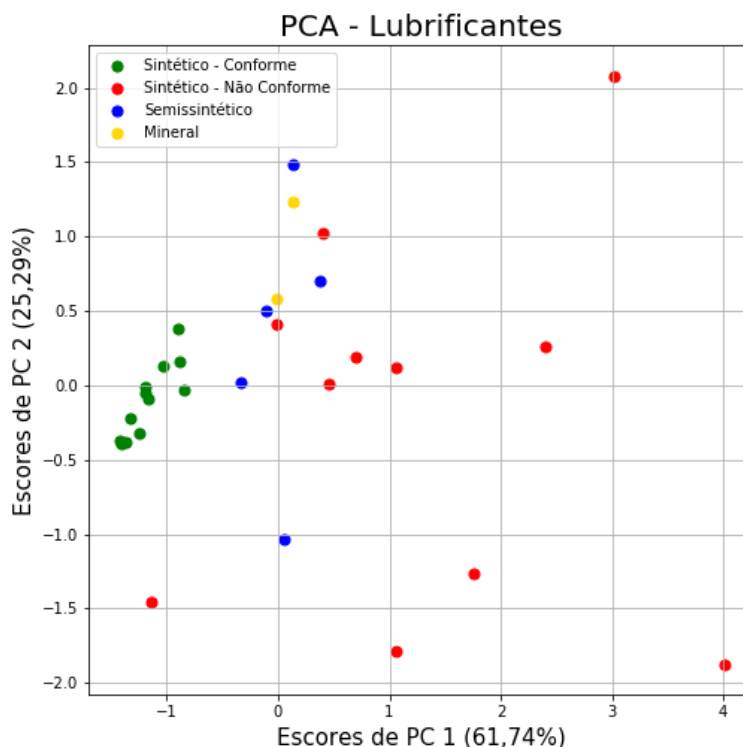
Figura 16. Gráfico de escores para a análise de PCA para óleos sintéticos comerciais e amostras formuladas.



Os óleos sintéticos conformes tendem a se agrupar no canto esquerdo central do gráfico. As amostras formuladas 1 e 2, com elevado teor de óleos sintéticos, ficaram posicionadas na zona dos óleos sintéticos conformes, enquanto as amostras formuladas 3, 4, 5 e 6 se aproximaram do grupo de amostras não conformes. De forma similar ao observado na Figura 16, os óleos sintéticos não conformes ficaram mais dispersos, devido a maior variação entre os valores de cada propriedade físico-química ou estrutural.

A última análise realizada engloba todos os trinta óleos lubrificantes comerciais caracterizados, incluindo óleos minerais, semissintéticos e sintéticos. Para obter melhores resultados seria necessário adicionar mais óleos minerais e semissintéticos ao conjunto de dados. Pela similaridade das especificações a -25°C , -30°C e -35°C , os valores dos ensaios para viscosidade dinâmica à baixa temperatura foram utilizados sem modificações. A divisão dos óleos sintéticos foi idêntica a descrita anteriormente e os resultados estão dispostos na Figura 18.

Figura 17. Gráfico de escores para a análise de PCA para o grupo que contém todos os lubrificantes comerciais.



Cabe ressaltar que todos os óleos semissintéticos e minerais analisados foram considerados conformes. De forma similar as demais análises estatísticas, os óleos sintéticos conformes se agruparam, enquanto os não conformes ficaram dispersos. Também é interessante analisar a dispersão entre as amostras semissintéticas, tal fenômeno pode ser explicado pela grande possibilidade de variações na composição dos óleos básicos, tendo em vista que devem possuir no mínimo 10% de sintéticos, sem limite máximo. Para realizar inferências sobre os óleos minerais, seria necessário um aumento desse grupo no conjunto de dados.

5. CONCLUSÃO

Através da caracterização físico-química dos óleos básicos foi possível estabelecer as diferenças primárias entre os que são classificados como minerais do grupo I e sintéticos do grupo III. Infelizmente, não foram obtidos óleos minerais do grupo II para análise de suas propriedades isoladamente. Já os óleos sintéticos do grupo IV e V possuem determinadas características similares aos do grupo III, no entanto, do ponto de vista composicional, são bastante diferentes, sendo um deles polialfaolefinas e o outro da classe dos ésteres. Importantes

informações foram obtidas a partir dos óleos básicos brutos que foram utilizadas posteriormente.

As análises das amostras formuladas demonstraram importantes variações em parâmetros relacionados a viscosidade, corroborando o que era esperado devido as diferentes propriedades constitucionais. Tais análises auxiliaram na etapa seguinte de aplicação das informações obtidas em amostras de lubrificantes reais que chegam ao mercado consumidor.

O resultado obtido é preocupante no que diz respeito a determinadas marcas que não controlam a qualidade de seus produtos e, em alguns casos, atuam de forma dolosa, prejudicando o consumidor. Diversas amostras ditas sintéticas possuíam elevado teor de n-parafinas concomitantemente com não conformidades no ensaio de viscosidade dinâmica à baixa temperatura e índices de viscosidade abaixo da média. Além disso, é importante ressaltar que o perfil cromatográfico é totalmente diferente do que se esperaria de um óleo sintético feito a partir de óleo básico do grupo III.

As análises de PCA demonstraram que as características dos lubrificantes sintéticos conformes são bastante coesas e apresentam pequenas variações, auxiliando a detecção de fraudes. Os lubrificantes sintéticos não conformes não apresentam tal propriedade. Para inserir óleos minerais e semissintéticos seria necessário realizar uma amostragem mais abrangente, incluindo graus SAE 20W50 e 15W40 que concentram uma fatia razoável do mercado brasileiro.

Portanto, as informações contidas no trabalho abrem caminho para o desenvolvimento de pesquisas mais aprofundadas a fim de criar especificações em resoluções ou métodos analíticos que envolvam análises cromatográficas para determinação dos perfis e quantificação de n-parafinas com o intuito de determinar fraudes em óleos lubrificantes acabados.

Uma segunda opção destinada exclusivamente à Agência Nacional do Petróleo é a criação de um banco de dados com os óleos básicos sintéticos e minerais mais utilizados para posterior comparação por similaridade do perfil cromatográfico. O estudo demonstrou que grande parte dos óleos minerais possuem n-parafinas em quantidades apreciáveis e facilmente detectáveis. Sendo assim, o caminho mais rápido seria realizar a solicitação de diversas amostras de óleos básicos a produtoras de lubrificantes para a criação de um banco cromatográfico que permita realizar a comparação e, em seguida, questionar o agente econômico sobre as diferenças observadas, programando assim, ações de fiscalizações futuras.

REFERÊNCIAS

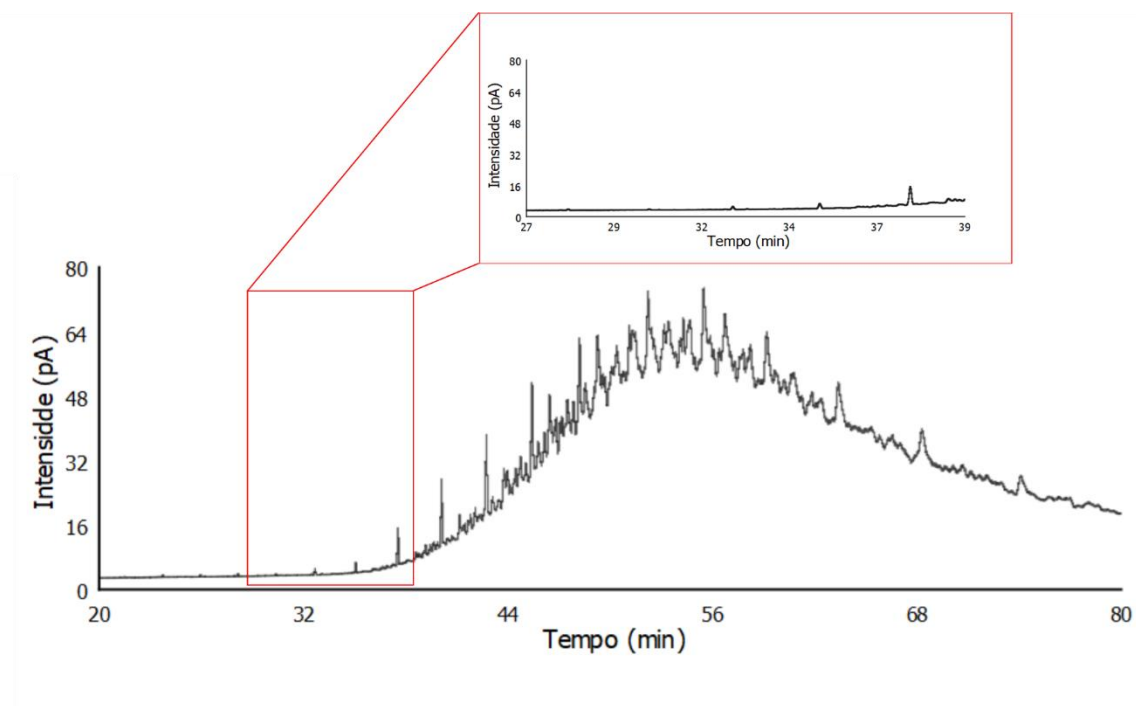
- 1 – Agência Nacional do Petróleo. Lubrificantes. Disponível em: [“http://www.anp.gov.br/distribuicao-e-revenda/lubrificantes”](http://www.anp.gov.br/distribuicao-e-revenda/lubrificantes). Acessado em janeiro de 2020.
- 2 – Agência Nacional do Petróleo. Boletim de lubrificantes número 32. Disponível em: [“http://www.anp.gov.br/arquivos/publicacoes/boletins-anp/lubrificantes/n32/2019-09-boletim-lubrificantes.pdf”](http://www.anp.gov.br/arquivos/publicacoes/boletins-anp/lubrificantes/n32/2019-09-boletim-lubrificantes.pdf). Acessado em: 23/01/2020.
- 3 – Agência Nacional do Petróleo. Boletim de lubrificantes número 23. Disponível em [“http://www.anp.gov.br/arquivos/publicacoes/boletins-anp/lubrificantes/n23/janeiro_2019.pdf”](http://www.anp.gov.br/arquivos/publicacoes/boletins-anp/lubrificantes/n23/janeiro_2019.pdf). Acessado em: 23/01/2020.
- 4 – Agência Nacional do Petróleo. Boletim de Monitoramento de Lubrificantes. Edição 4, 2019. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/arquivos/central-conteudos/ba/bml/201912-boletim-monitoramento-qualidade-n4.pdf>. Acessado em: 23/01/2020.
- 5 – Carreiro, R. P., Belmiro, P. N. A. Lubrificantes & Lubrificação Industrial. 1ª Edição. São Paulo: Interciência, 2016.
- 6 – Farah, M.A., Petróleo e seus derivados – Definição, constituição, aplicação, especificações e características de qualidade. LTC, 1ª Edição, 2012.
- 7 – Braun, J. Chapter 6 – Additives. Lubricants and lubrication. Wiley Online Library, páginas 117-152, 2017.
- 8 – American Society for Testing and Materials. ASTM D7419-18 Standard test method for determination of total aromatics and total saturates in lube basestocks by high performance liquid chromatography (HPLC) with refractive index detection. Estados Unidos, 2018.
- 9 – Torbacke, M., Kassman, A.R., Kassfeldt, E. Chapter 4 – Additives. Lubricants: Introduction to properties and performance. Wiley, 2014.
- 10 – BRASIL. Resolução ANP nº 804/2019, de 20 de dezembro de 2019. Registros de lubrificantes e responsabilidades dos agentes. Diário Oficial da União, Brasília, DF. Edição 247, 23 de dezembro de 2019, seção 1, página 146.
- 11 – AFTON Chemical. Specification Handbook, 2019 Disponível em: <https://www.aftonchemical.com/Afton/media/PdfFiles/Afton-Chemical-Spec-Handbook-September-2019.pdf>. Acessado em: 27/01/2020.
- 12 – BRASIL. Resolução CONAMA nº 362/2005, 23 de junho de 2005. Recolhimento e destinação de óleos lubrificantes usados ou contaminados. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 27 de junho de 2005.
- 13 – BRASIL. Resolução ANP nº 669/2017, de 20 de fevereiro de 2017. Especificações dos óleos básicos. Diário Oficial da União, Brasília, DF. Edição 36, 20 de fevereiro de 2017, seção 1, página 40.
- 14 – BRASIL. Resolução ANP nº 18/2009, de 18 de junho de 2009. Critérios para a produção de óleo lubrificante. Diário Oficial da União, Brasília, DF. Edição 117, 19 de junho de 2009.

- 15 – BRASIL. Resolução ANP nº 19/2009, de 18 de junho de 2009. Critérios para a autorização de agentes do setor de óleo lubrificante usado ou contaminado. Diário Oficial da União, Brasília, DF. Edição 117, 19 de junho de 2009.
- 16 – BRASIL. Resolução ANP nº 20/2009, de 18 de junho de 2009. Critérios para destinação de óleo lubrificante usado ou contaminado. Diário Oficial da União, Brasília, DF. Edição 117, 19 de junho de 2009.
- 17 – BRASIL. Resolução ANP nº 777/2019, de 05 de abril de 2019. Critérios para a importação de derivados de petróleo. Diário Oficial da União, Brasília, DF. Edição 67, 08 de abril de 2017.
- 18 – Society of Automotive Engineers. Automotive Gear Lubricant Viscosity Classification. SAE International, Disponível em: https://www.sae.org/standards/content/j306_201902/. Acessado em: 23/01/2020.
- 19 – American Petroleum Institute. Annex E - API Base Oil Interchangeability Guidelines for Passenger Car Motor Oils and Diesel Engine Oils. Disponível em: <https://www.api.org/~media/files/certification/engine-oil-diesel/publications/anne-rev-03-25-15.pdf?la=en>. Acessado em: 23/01/2020.
- 20 – Mang, T., Lingg, G. Chapter 4 – Base oils. Lubricants and lubrication. Wiley Online Library, páginas 51-82, 2017.
- 21 – Torbacke, M., Kassman, A.R., Kassfeldt, E. Chapter 3 – Base fluids. Lubricants: Introduction to properties and performance. Wiley, 2014.
- 22 – Elsevier, Chapter 11 – Hydroprocessing of VGO and DAO for production of lubricants, Studies in surface science and catalysis. Vol. 169, páginas 273-290.
- 23 – Dresel, W. Chapter 5 – Synthetic Base oils. Lubricants and lubrication. Wiley Online Library, páginas 83-116, 2017.
- 24 – Torbacke, M., Kassman, A.R., Kassfeldt, E. Chapter 5 – Formulating lubricants. Lubricants: Introduction to properties and performance. Wiley, 2014.
- 25 - American Society for Testing and Materials. ASTM D2896-15 Standard test method for base number of petroleum products by potentiometric perchloric acid titration. Estados Unidos, 2015.
- 26 – American Society for Testing and Materials. ASTM D6729-14. Standard test method for determination of individual components in spark ignition engine fuels by 100 metre capillary high resolution gas chromatography. Estados Unidos, 2014.
- 27 – American Society for Testing and Materials. ASTM D2887-19. Standard test method for boiling range distribution of petroleum fractions by gas chromatography. Estados Unidos, 2019.
- 28 – American Society for Testing and Materials. ASTM D5442-17. Standard test method for analysis of petroleum waxes by gas chromatography. Estados Unidos, 2017.
- 29 – Kramer, D.C. *et al*, Influence of group II & III base oil composition on VI and oxidation stability. 66º NGLI annual meeting. Tucson, Arizona, 1999.

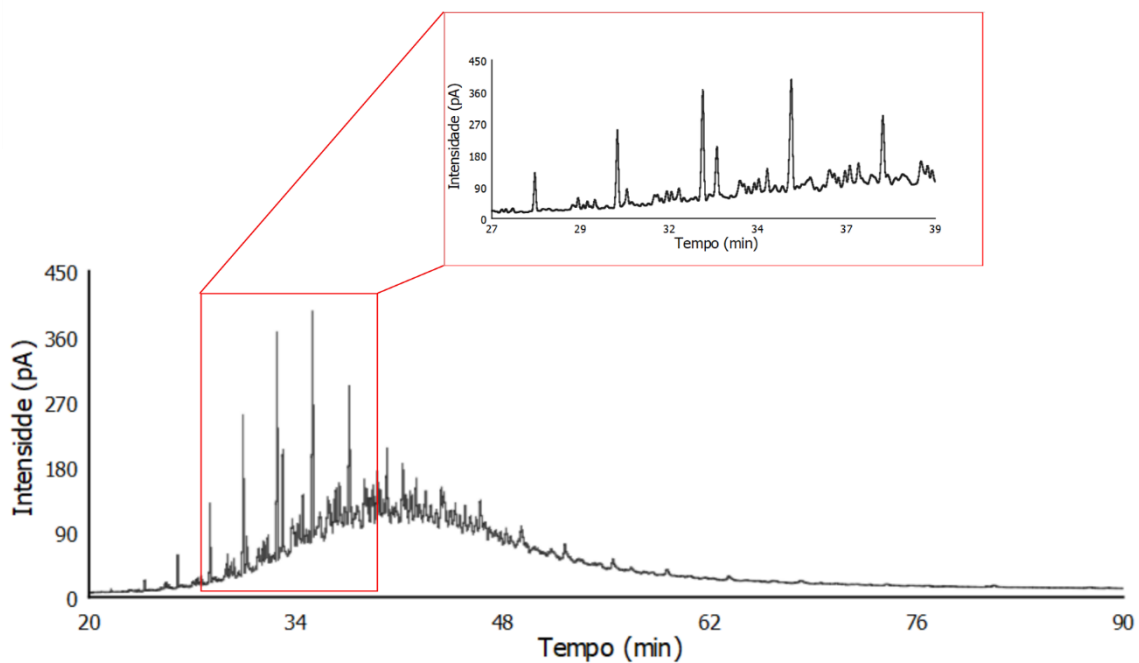
- 30 – Sassiati, P., *et al.* Liquid chromatography determination of base oil composition and content in lubricating oils containing dispersants of polybutenylsuccinimide type. *Analytica Chimica Acta*. Vol. 36, número 1, páginas 73-79, abril de 1995.
- 31 – Reardon, M.R., *et al.* Comparison of motor oils using high-temperature gas chromatography-mass spectrometry. *J Forensic Sci.*, vol. 52, páginas 656-663, maio de 2007.
- 32 – Barman, N.B. Hydrocarbon-type analysis of base oils and other heavy distillates by thin-layer chromatography with flame-ionization detection and by the clay-gel method. *Journal of Chromatographic Science*, Vol. 34, maio de 1996.
- 33 – Kim, E., Cho, E., Moon, S., Park, J.-I., & Kim, S. Characterization of Petroleum Heavy Oil Fractions Prepared by Preparatory Liquid Chromatography with Thin-Layer Chromatography, High-Resolution Mass Spectrometry, and Gas Chromatography with an Atomic Emission Detector. *Energy & Fuels*, Vol. 30, páginas 2932-2940.
- 34 – Zeng, H, *et al.* Chapter 17 - Gas chromatography applications in petroleum hydrocarbon fluids, *Advanced gas chromatography – Progress in agricultural, biomedical and industrial applications*. Editado por Mustafa Ali Mohd. Março de 2012.

APÊNDICE A – Cromatogramas de óleos básicos

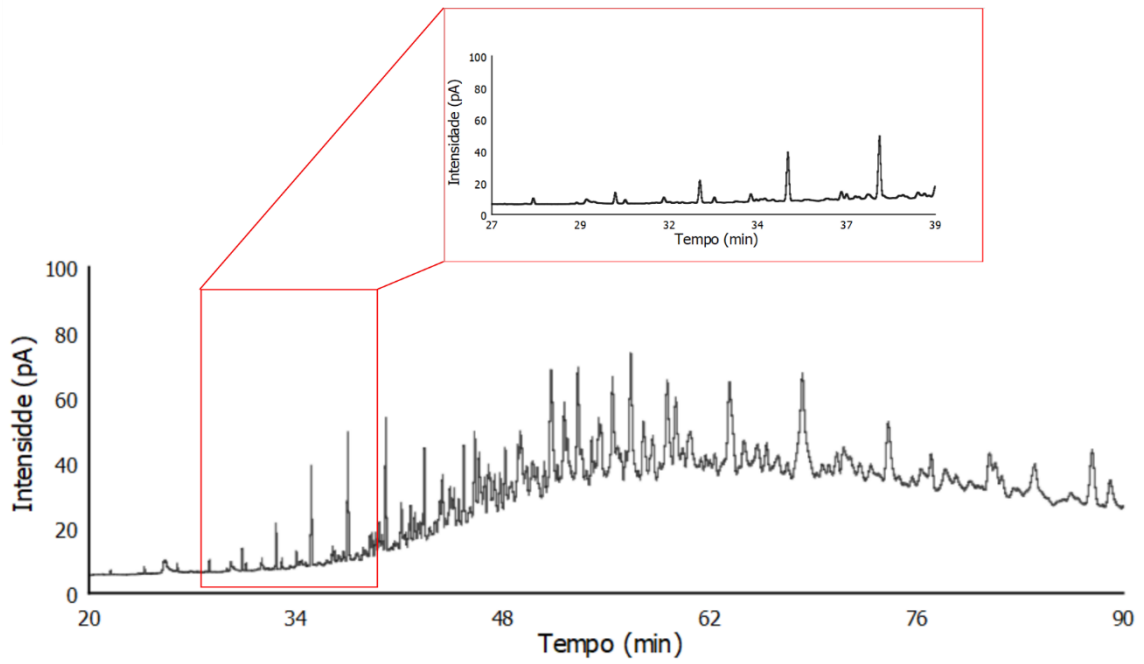
Apêndice A - 1. Cromatograma da amostra de óleo básico 1 - Mineral



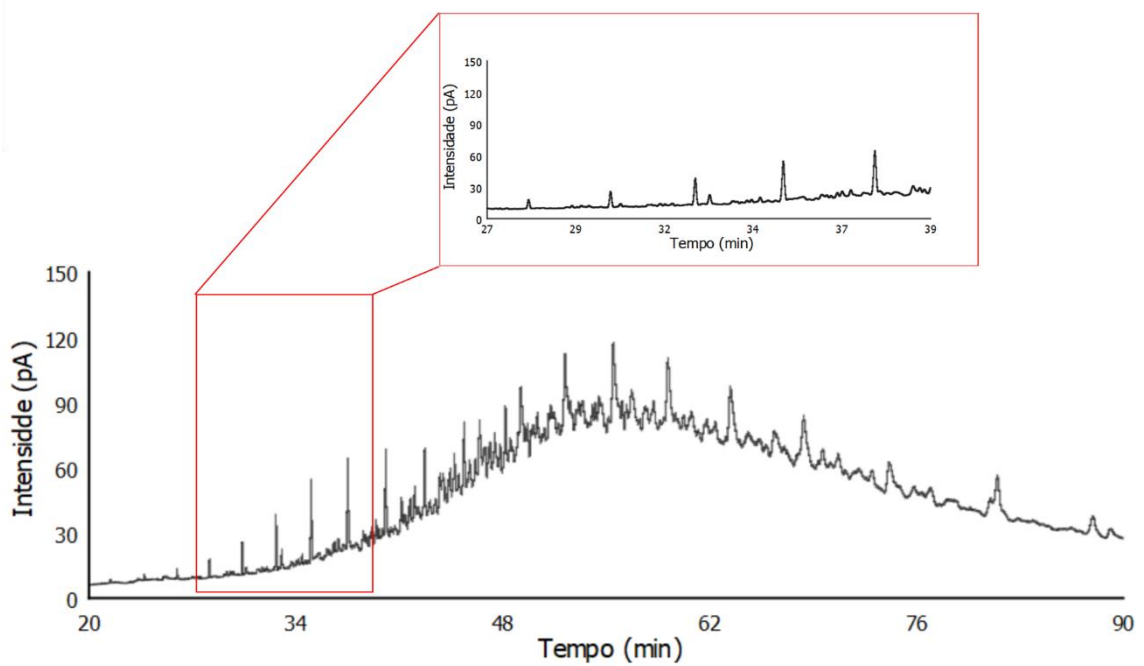
Apêndice A - 2. Cromatograma da amostra de óleo básico 2 - Mineral



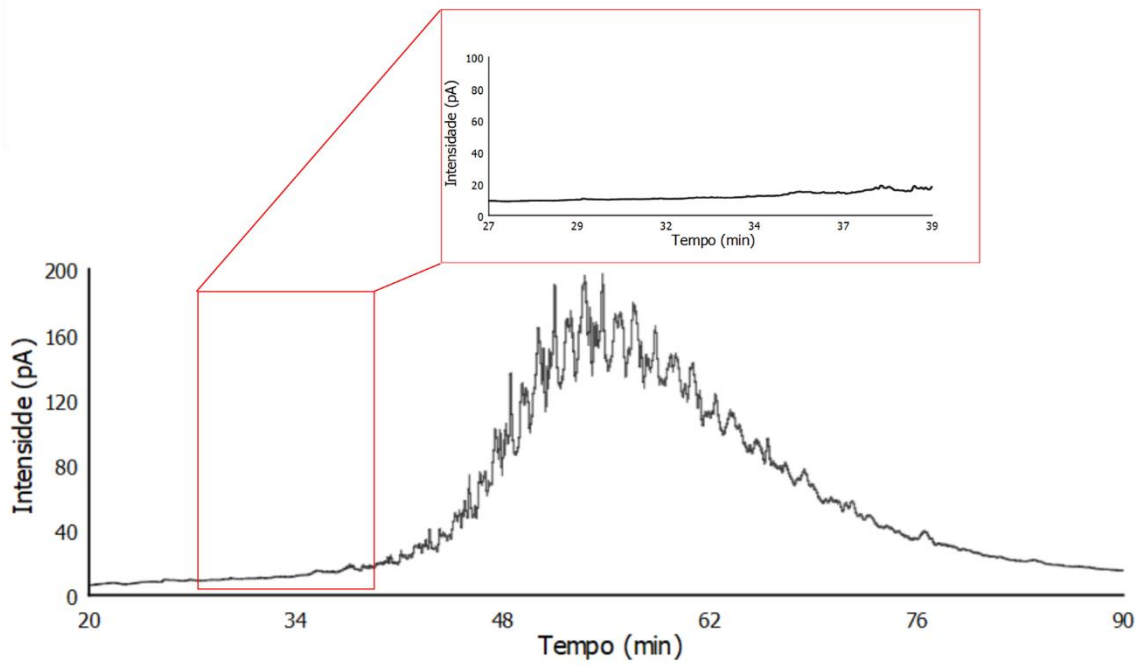
Apêndice A - 3. Cromatograma da amostra de óleo básico 3 - Mineral



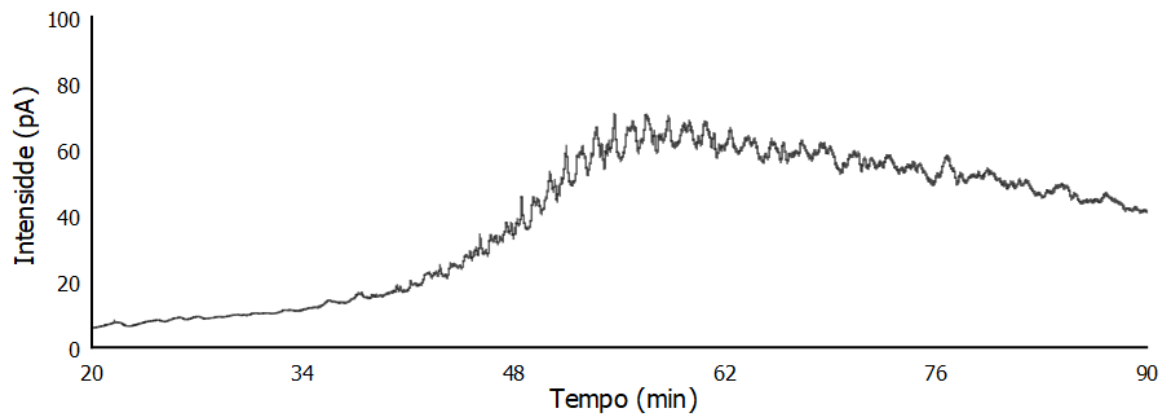
Apêndice A - 4. Cromatograma da amostra de óleo básico 4 - Mineral



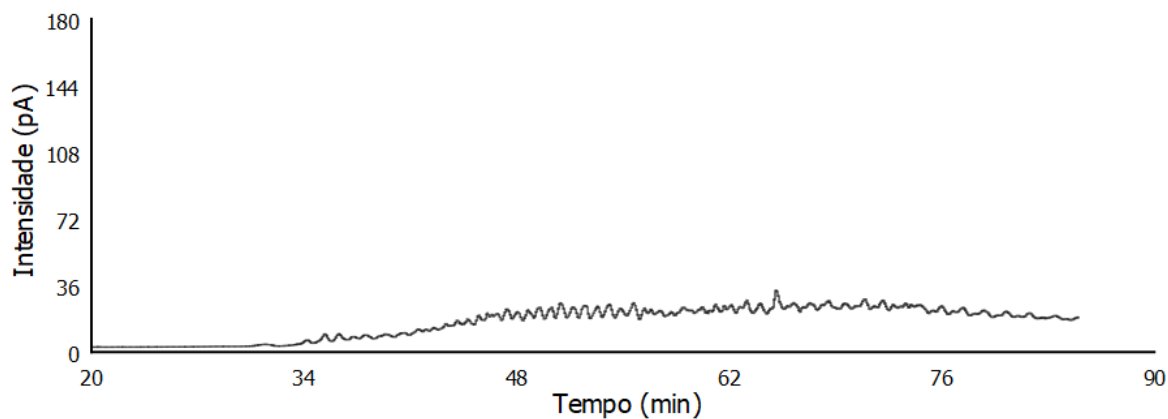
Apêndice A - 5. Cromatograma da amostra de óleo básico 5 - Sintético



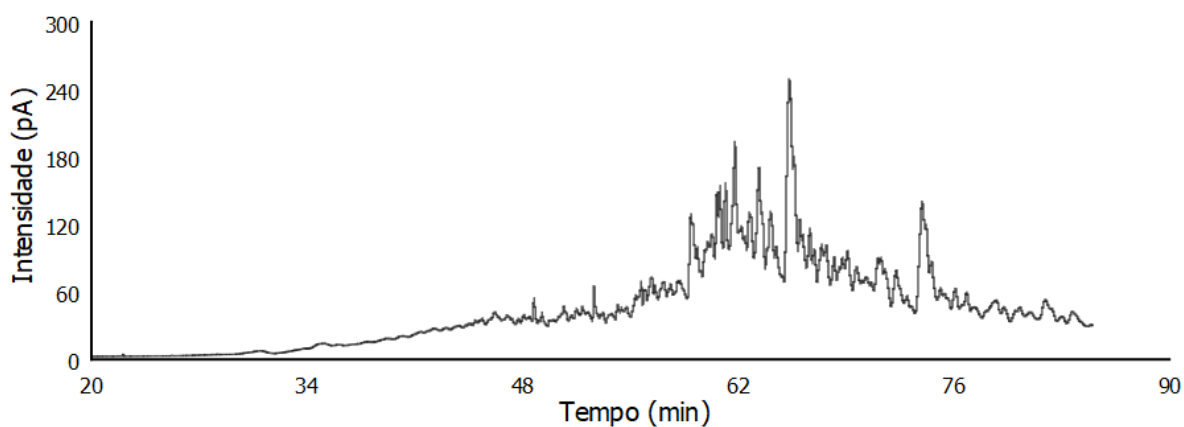
Apêndice A - 6. Cromatograma da amostra de óleo básico 6 - Sintético



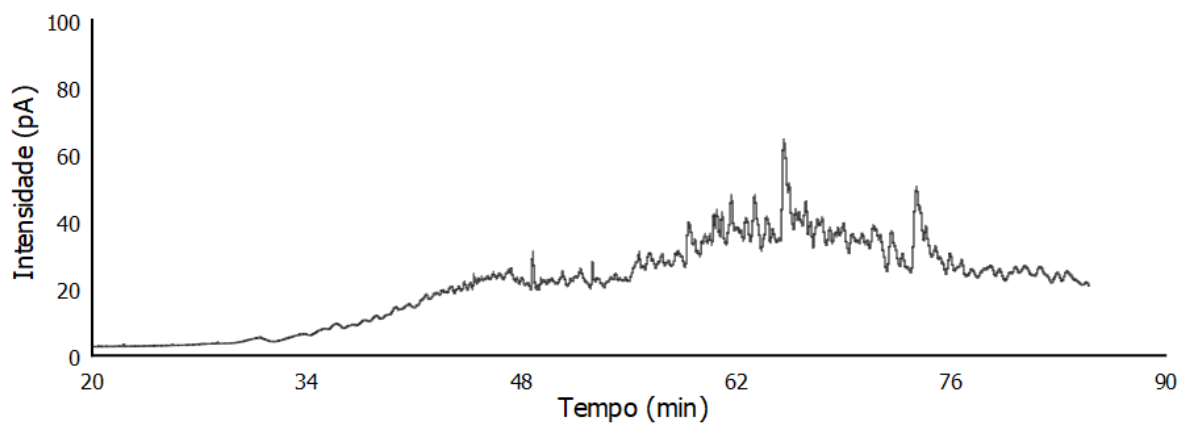
Apêndice A - 7. Cromatograma da amostra de óleo básico 7 – Sintético



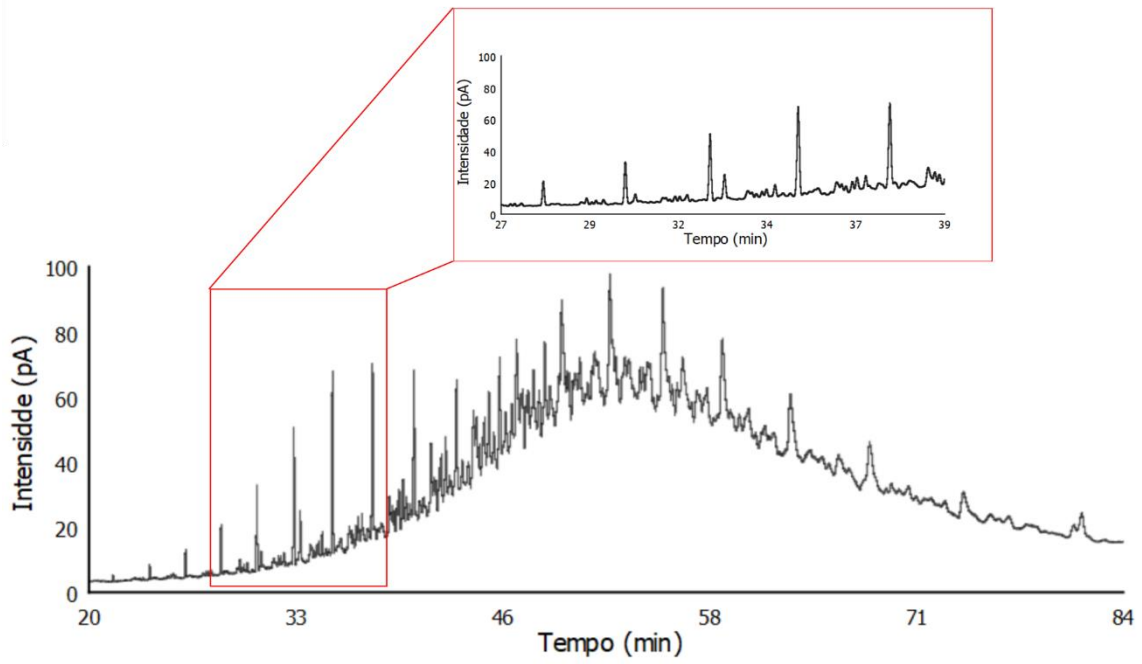
Apêndice A - 8. Cromatograma da amostra de óleo básico 8 - Sintético



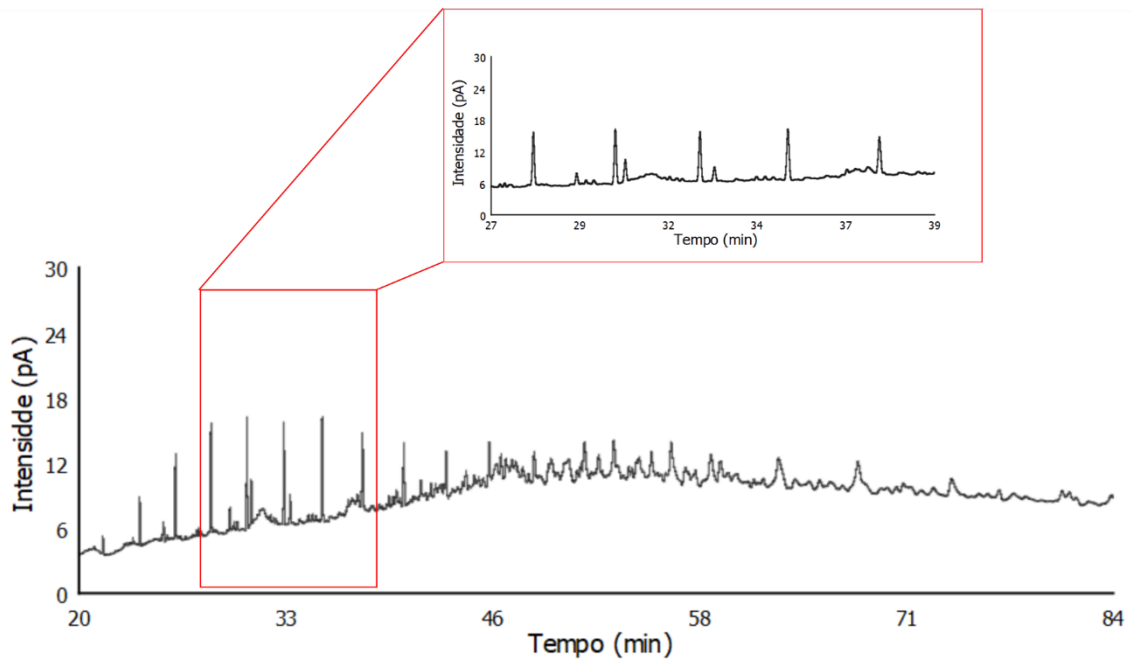
Apêndice A - 9. Cromatograma da amostra de óleo básico 9 - Sintético



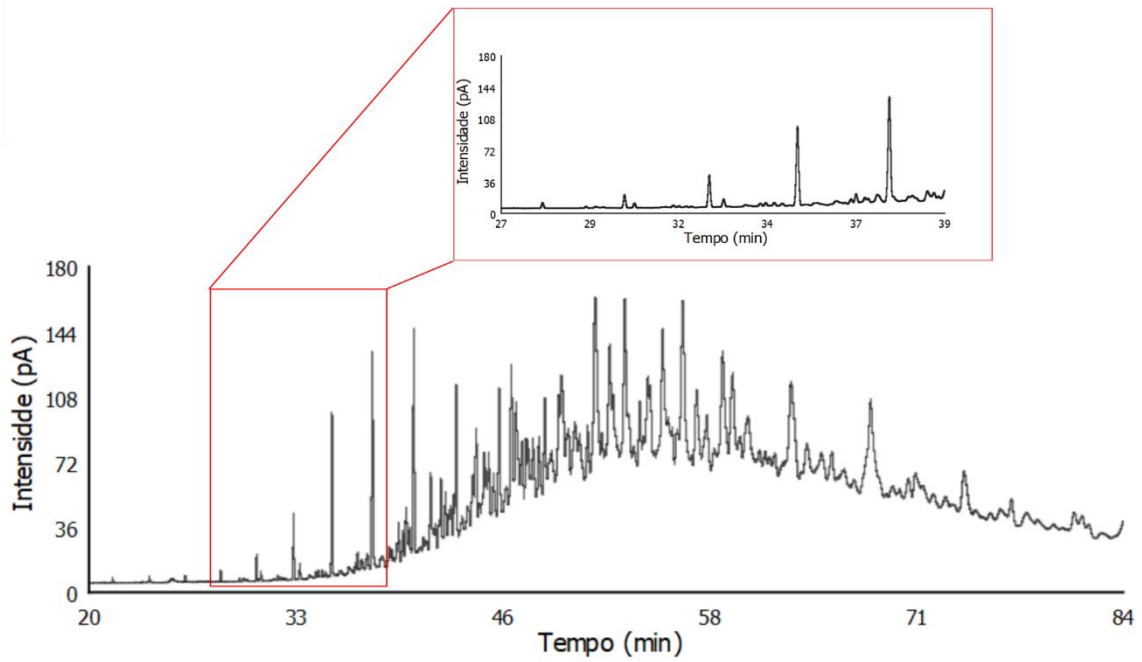
Apêndice A - 10. Cromatograma da amostra de óleo básico 10 - Mineral



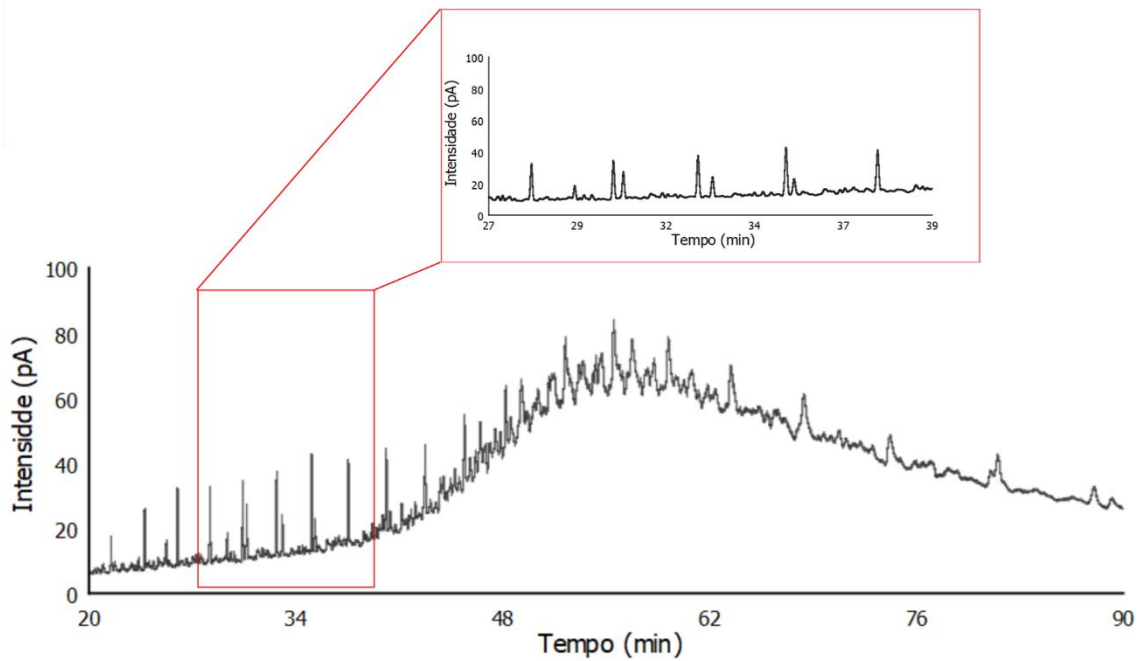
Apêndice A - 11. Cromatograma da amostra de óleo básico 11 - Mineral



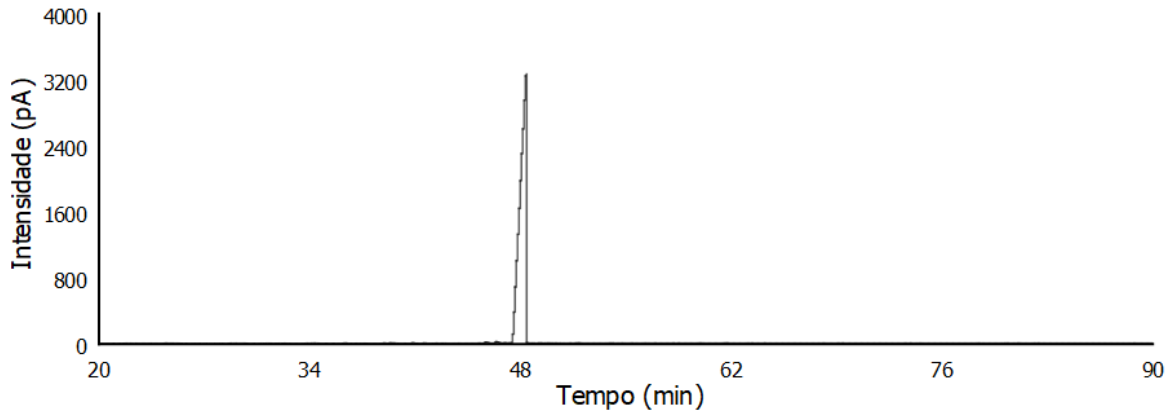
Apêndice A - 12. Cromatograma da amostra de óleo básico 12 - Mineral



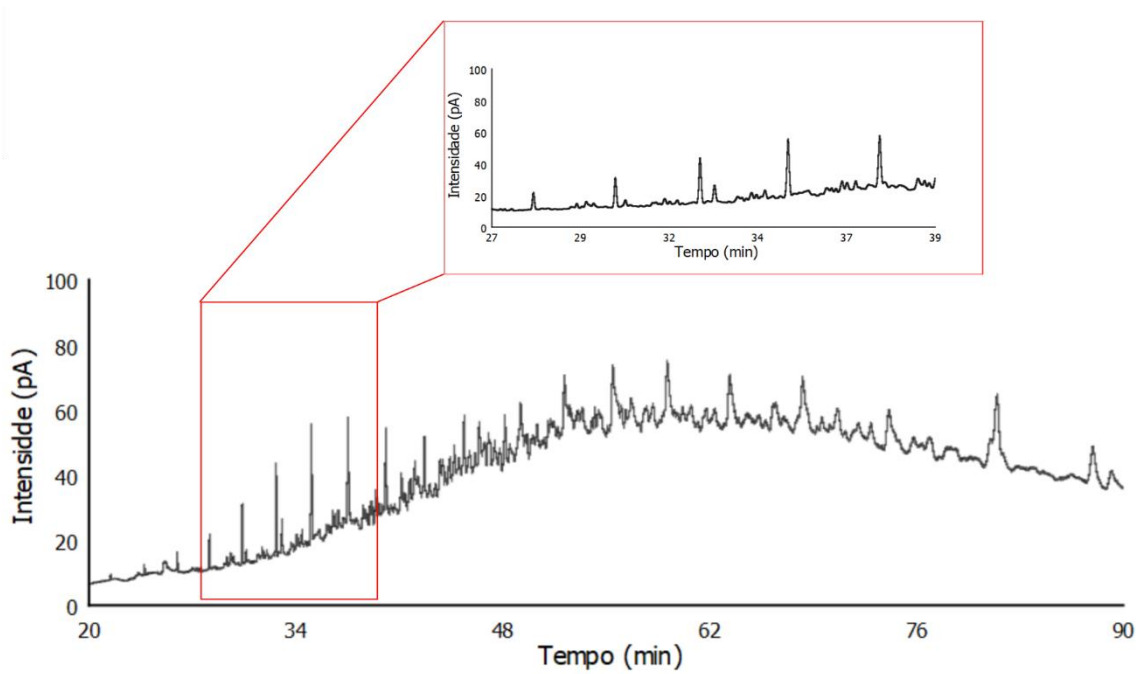
Apêndice A - 13. Cromatograma da amostra de óleo básico 13 - Mineral



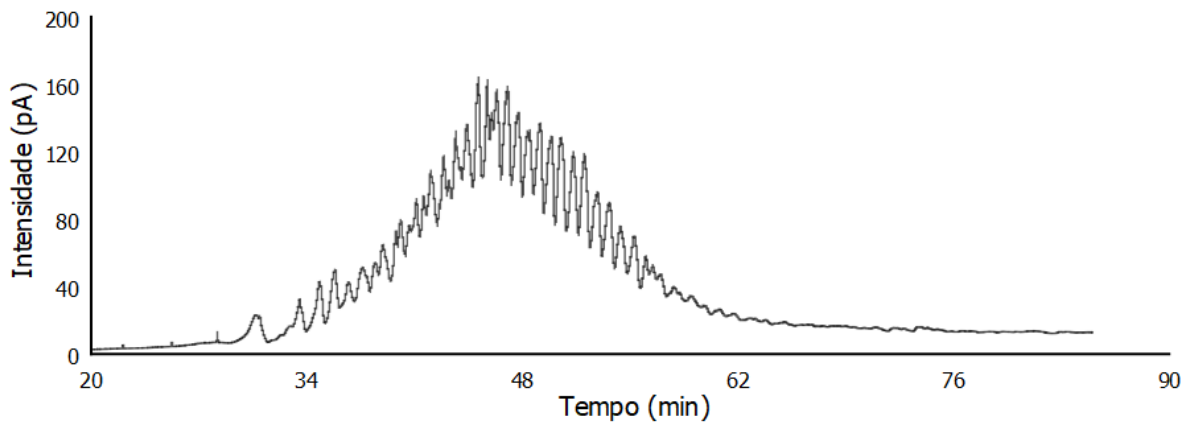
Apêndice A - 14. Cromatograma da amostra de óleo básico 14 - Sintético



Apêndice A - 15. Cromatograma da amostra de óleo básico 15 - Mineral

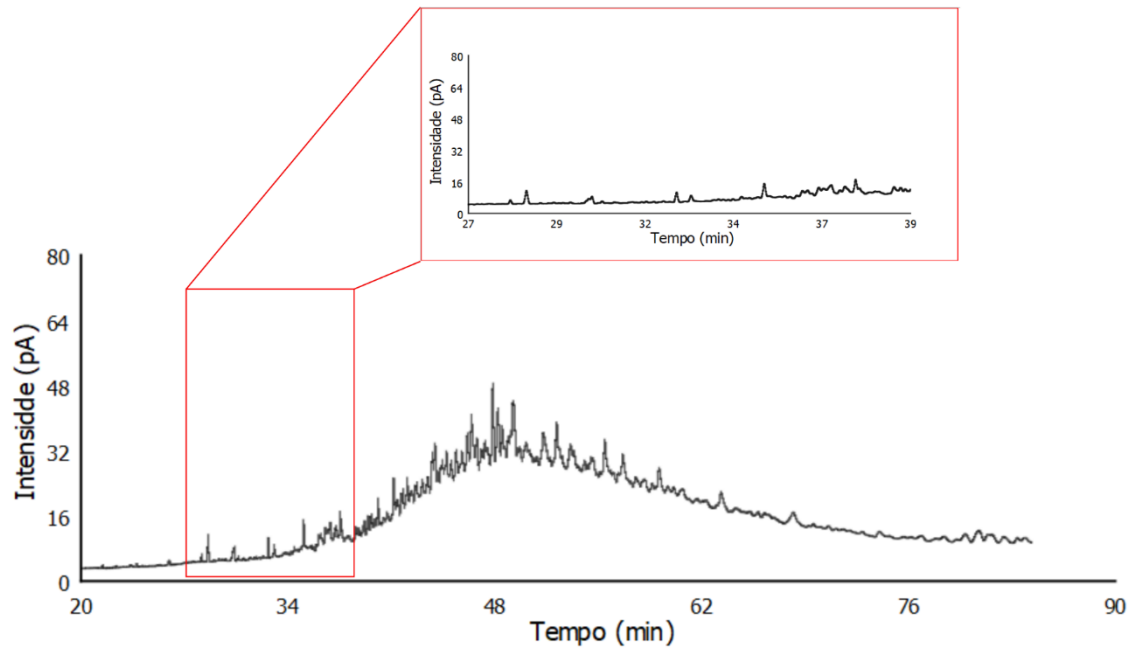


Apêndice A - 16. Cromatograma da amostra de óleo básico 16 - Sintético

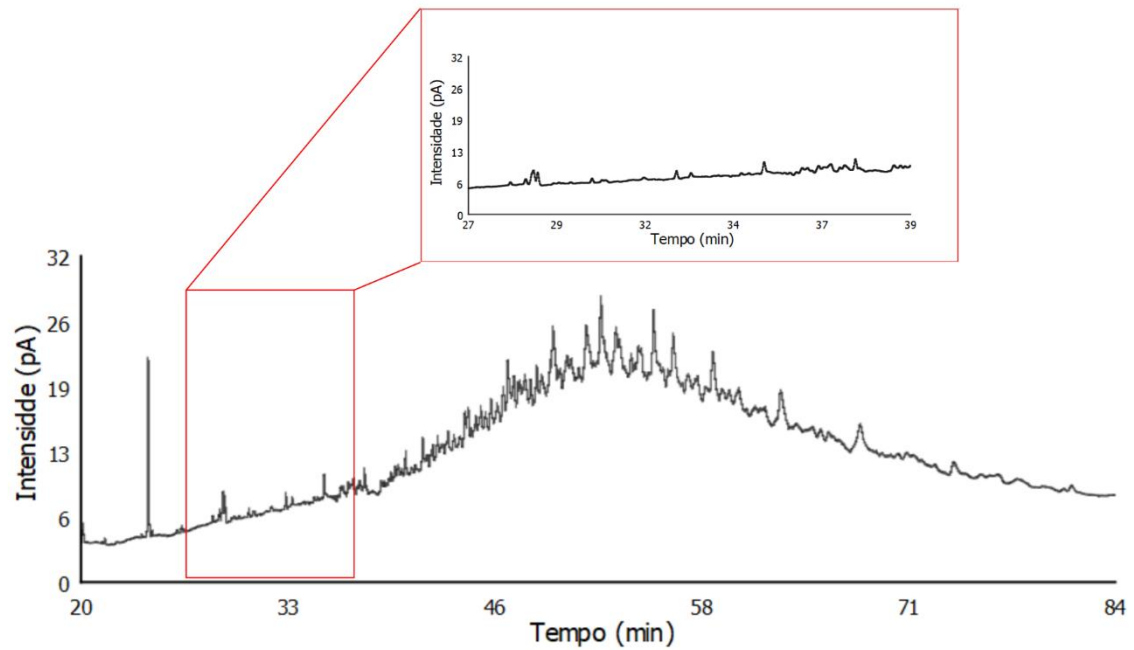


APÊNDICE B – Cromatogramas de aditivos de lubrificantes

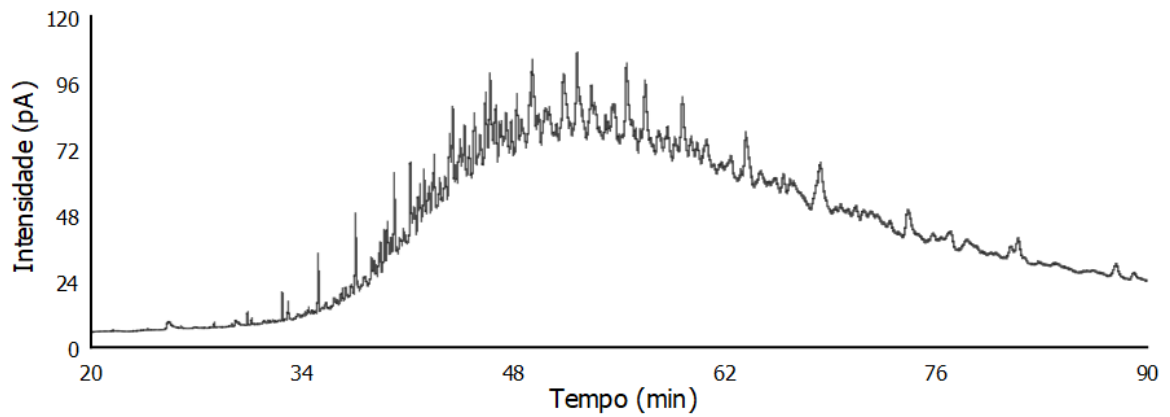
Apêndice B - 1. Cromatograma do pacote de aditivos 1



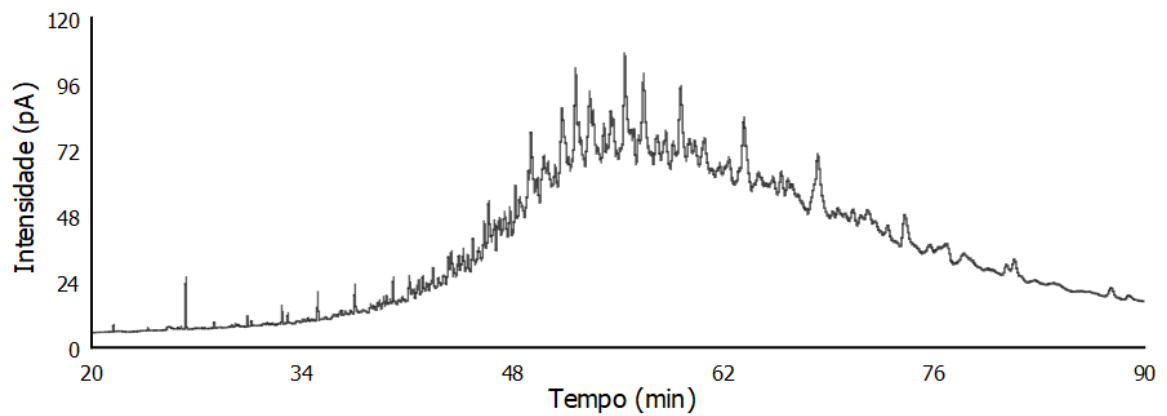
Apêndice B - 2. Cromatograma do pacote de aditivos 2



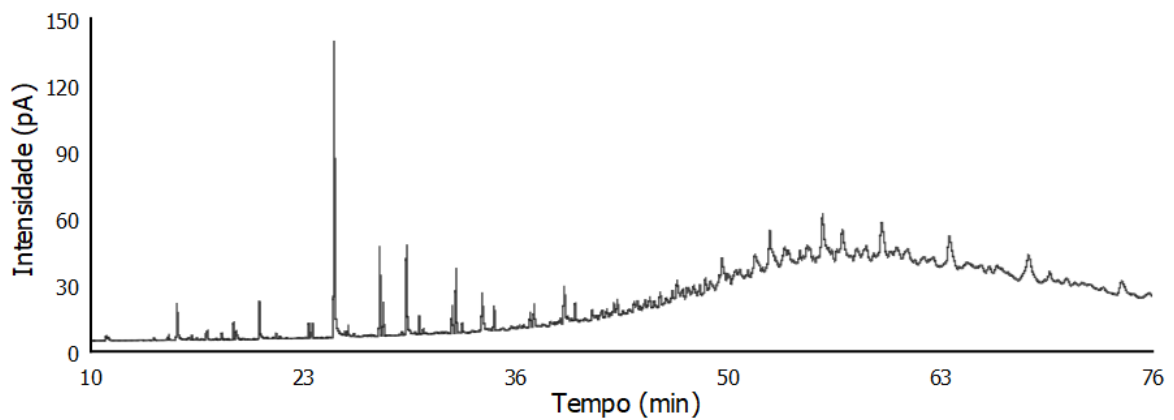
Apêndice B - 3. Cromatograma do melhorador de índice de viscosidade 1



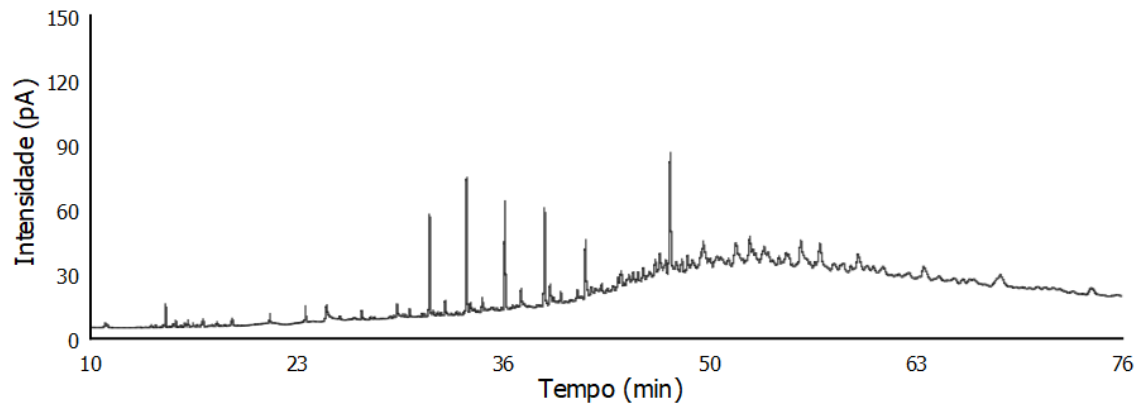
Apêndice B - 4. Cromatograma do melhorador de índice de viscosidade 2



Apêndice B - 5. Cromatograma do abaixador do ponto de fluidez 1

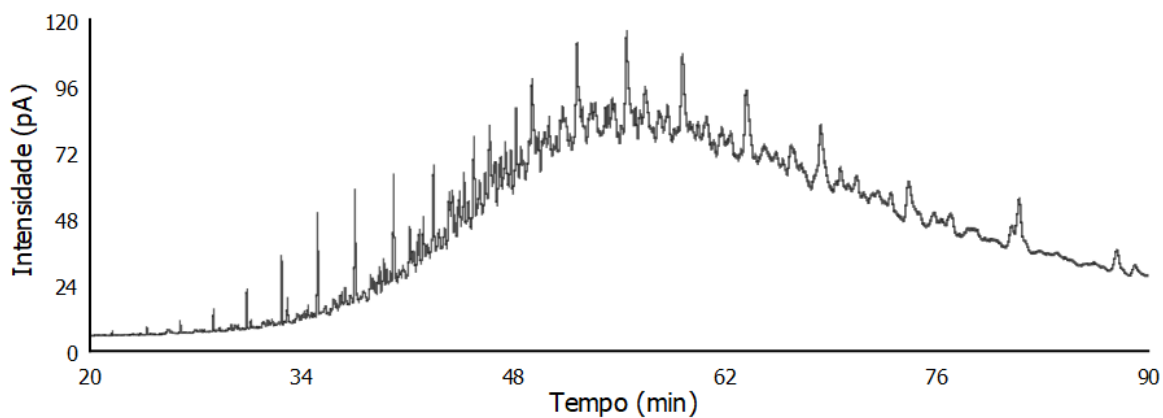


Apêndice B - 6. Cromatograma do abaixador do ponto de fluidez 2

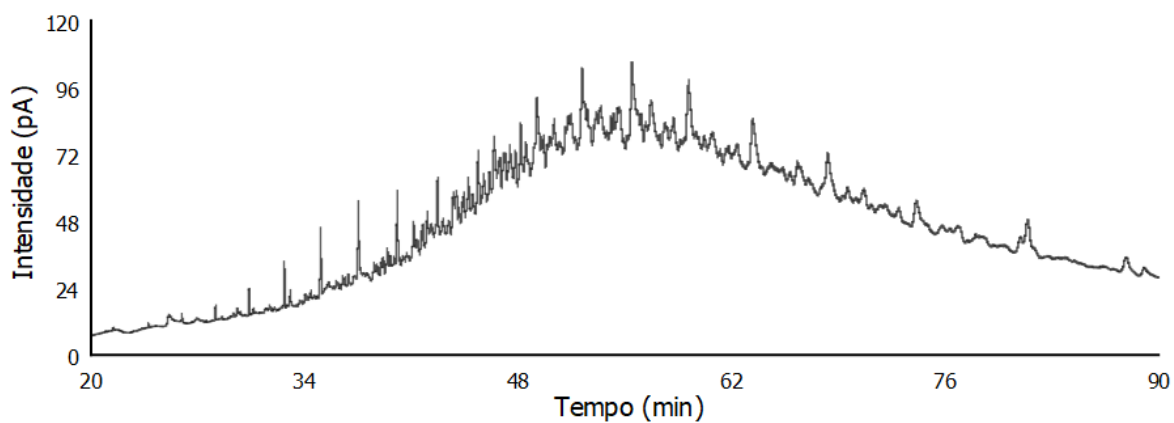


APÊNDICE C – Cromatogramas de amostras de lubrificantes formulados

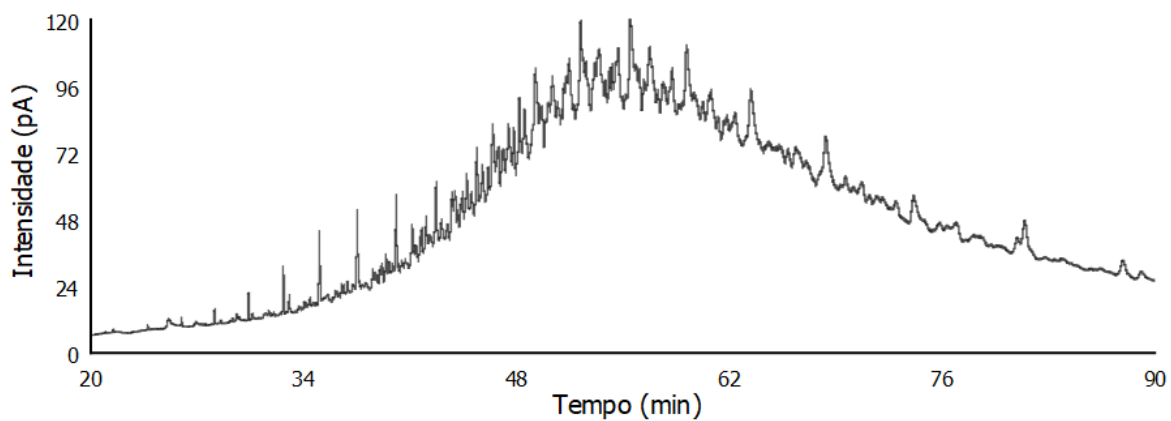
Apêndice C - 1. Cromatograma da amostra formulada 1



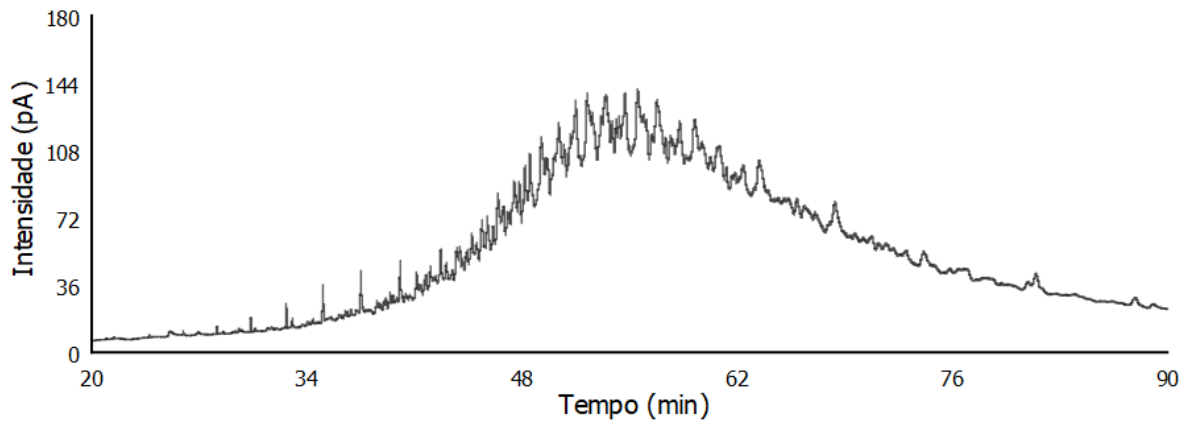
Apêndice C - 2. Cromatograma da amostra formulada 2



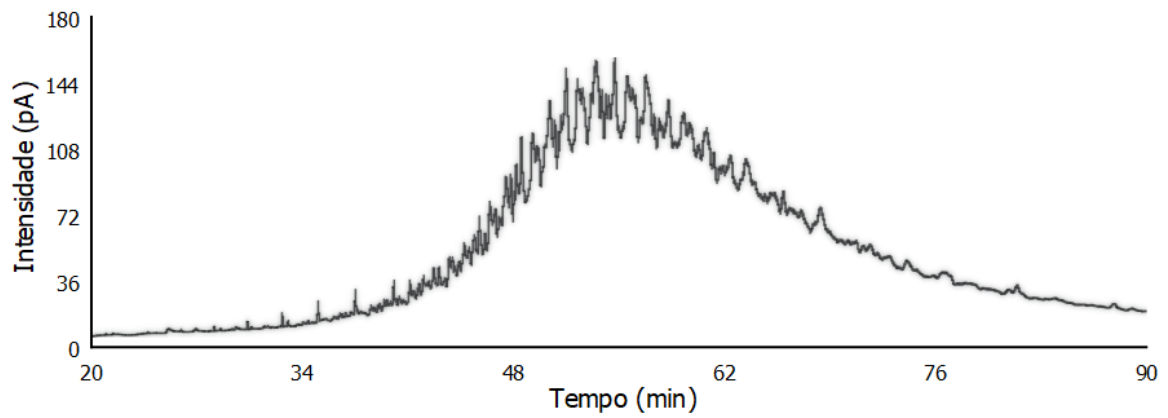
Apêndice C - 3. Cromatograma da amostra formulada 2



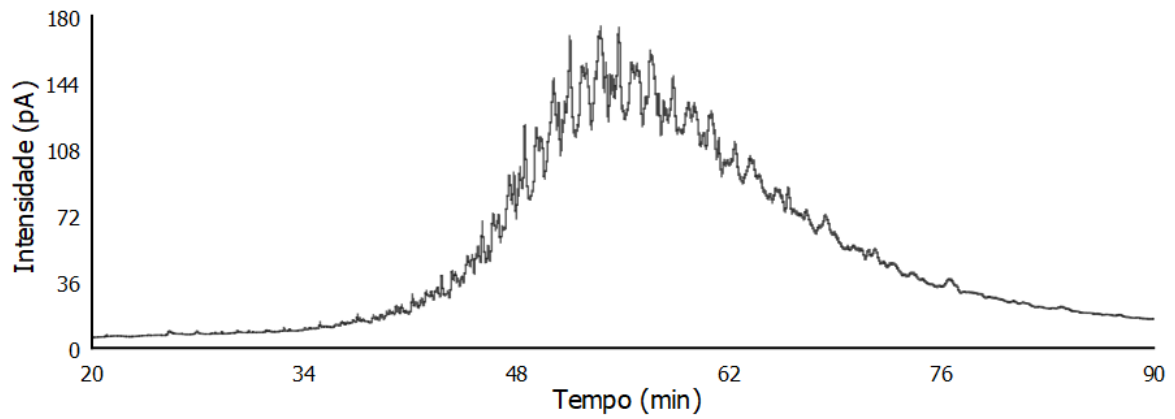
Apêndice C - 4. Cromatograma da amostra formulada 4



Apêndice C - 5. Cromatograma da amostra formulada 5

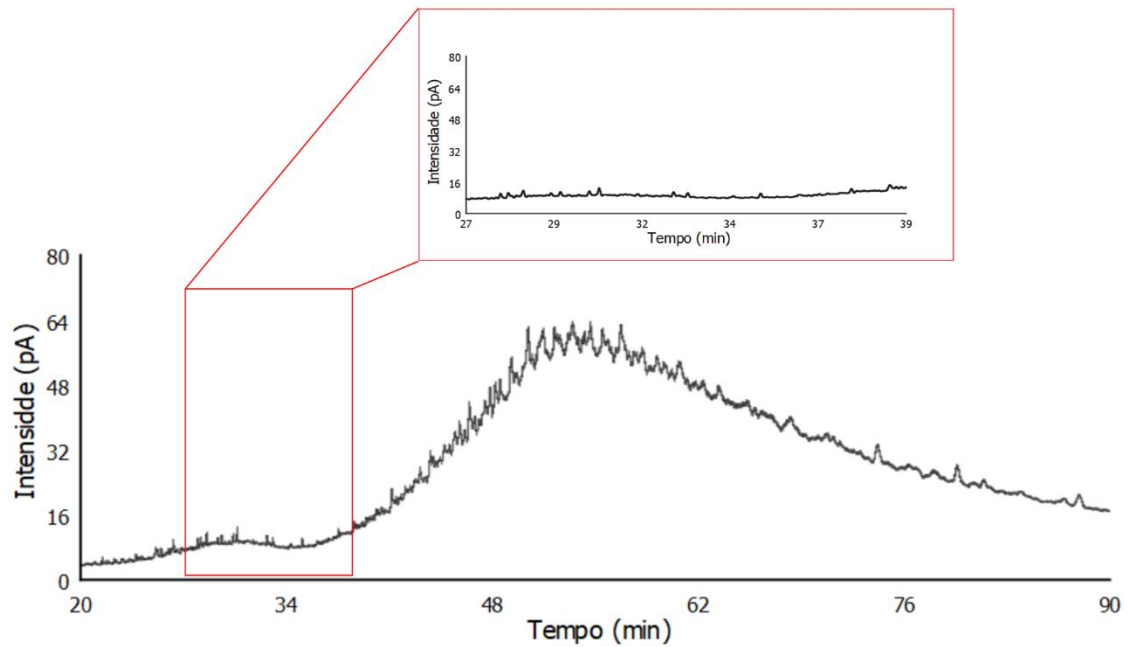


Apêndice C - 6. Cromatograma da amostra formulada 6

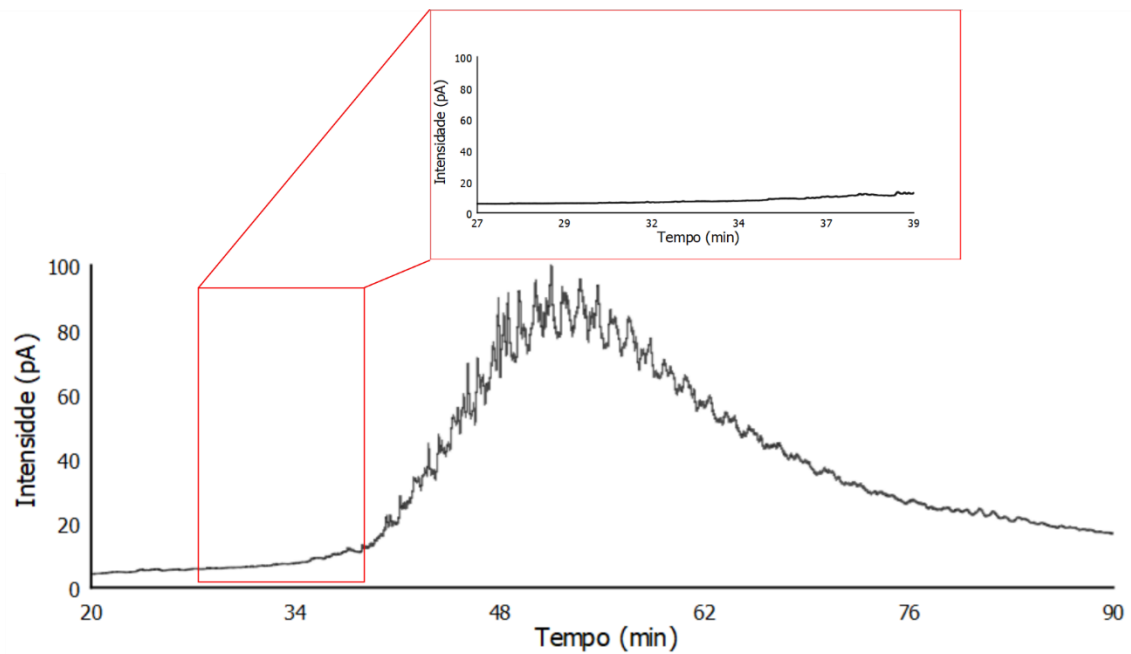


APÊNDICE D – Cromatogramas de amostras de lubrificantes comerciais

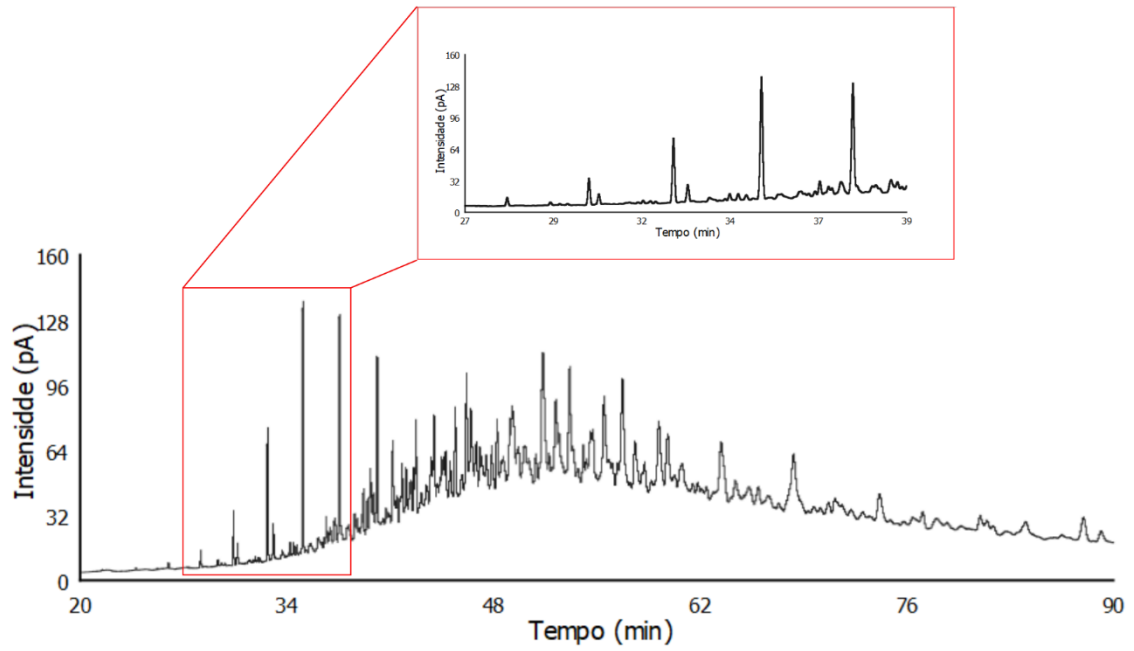
Apêndice D - 1. Cromatograma da amostra 1 - Sintética



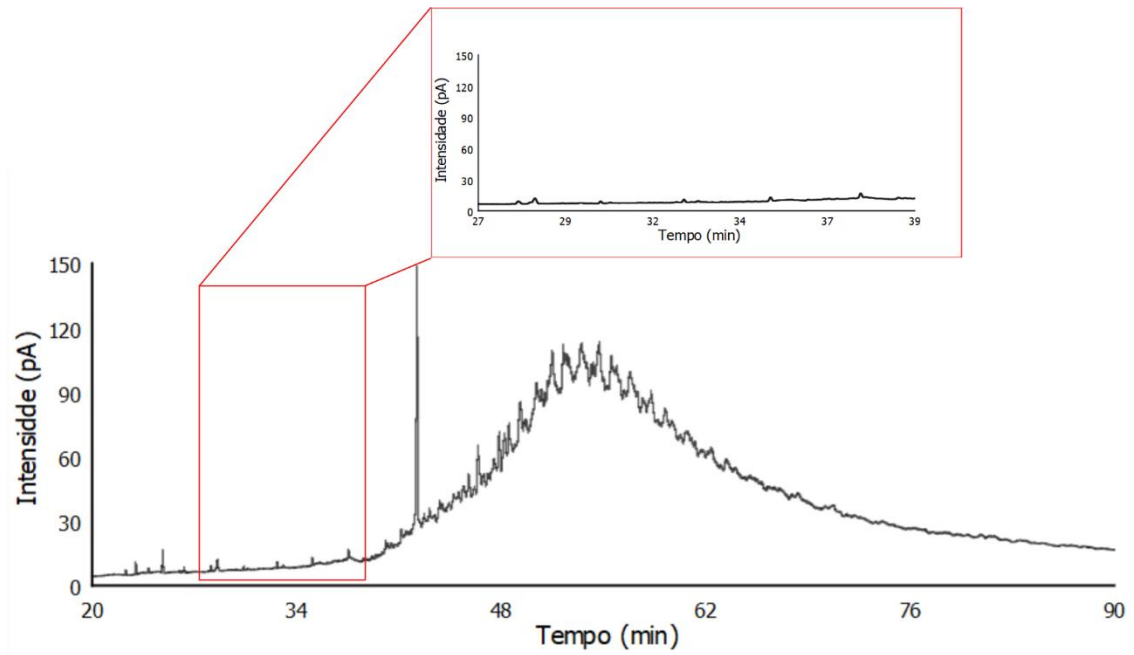
Apêndice D - 2. Cromatograma da amostra 2 - Sintética



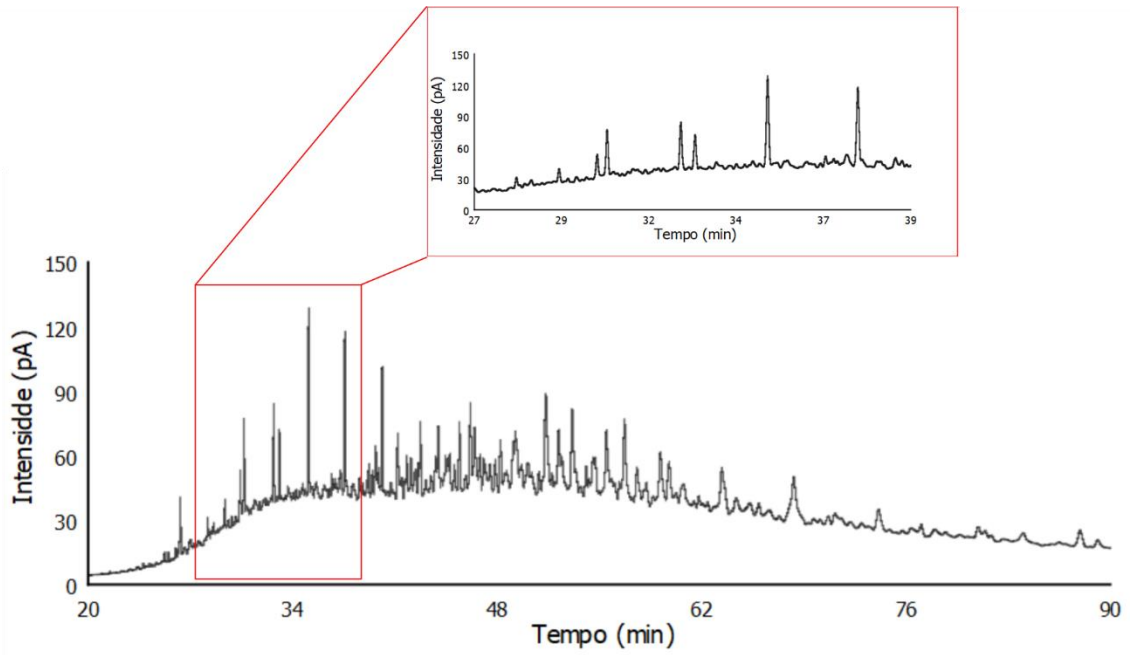
Apêndice D - 3. Cromatograma da amostra 3 - Sintética



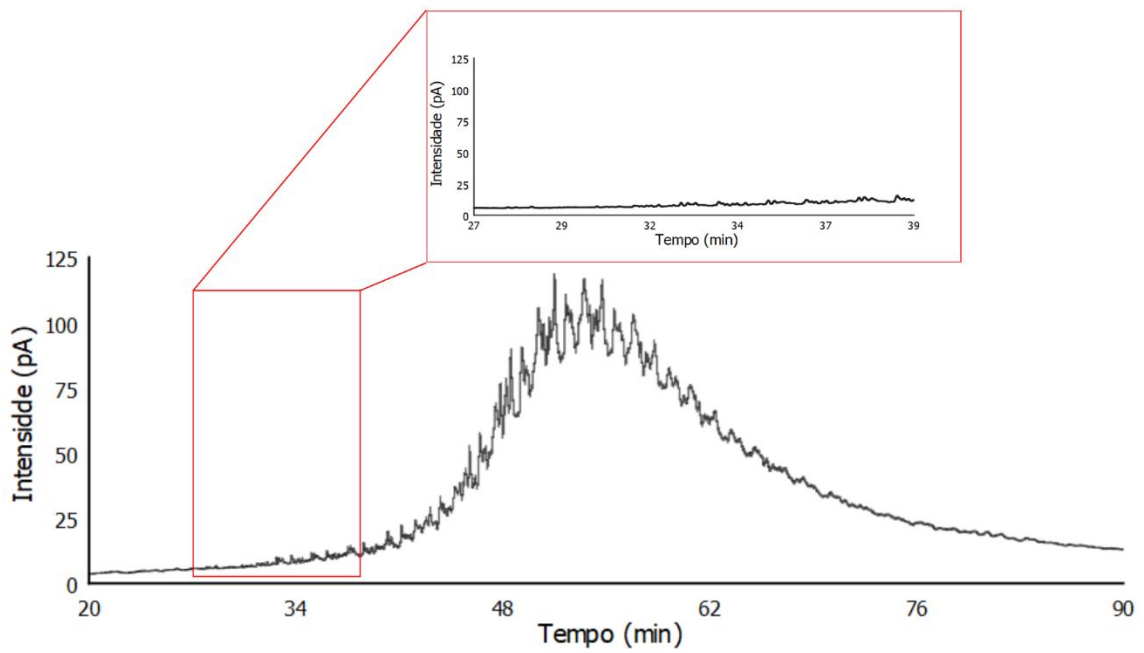
Apêndice D - 4. Cromatograma da amostra 4 - Sintética



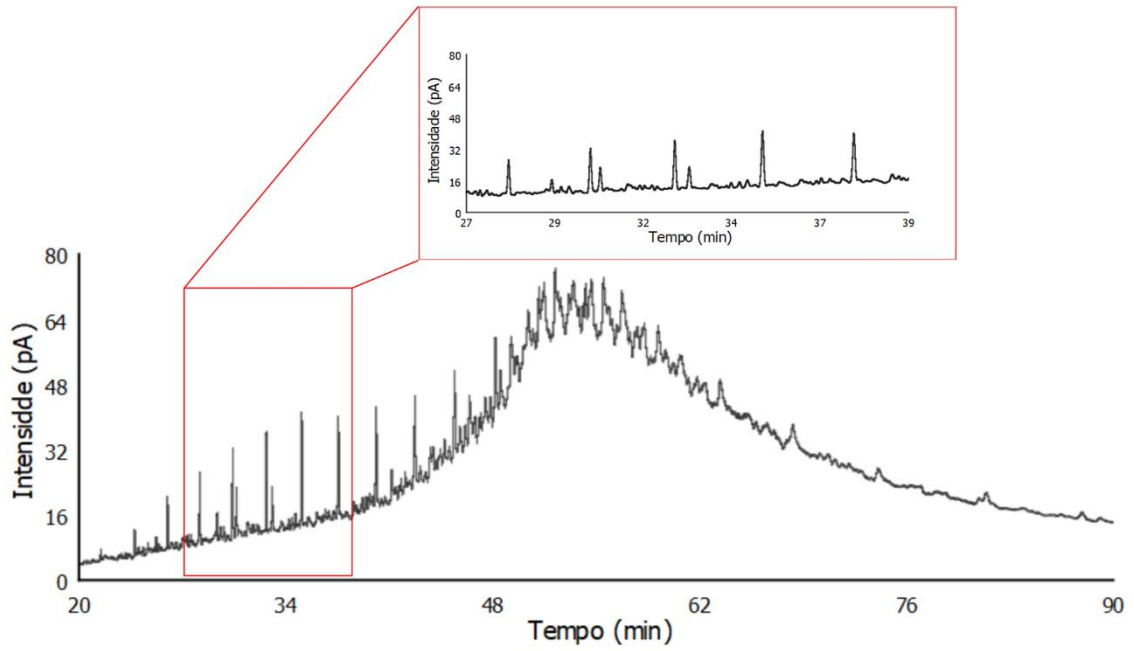
Apêndice D - 5. Cromatograma da amostra 5 - Sintética



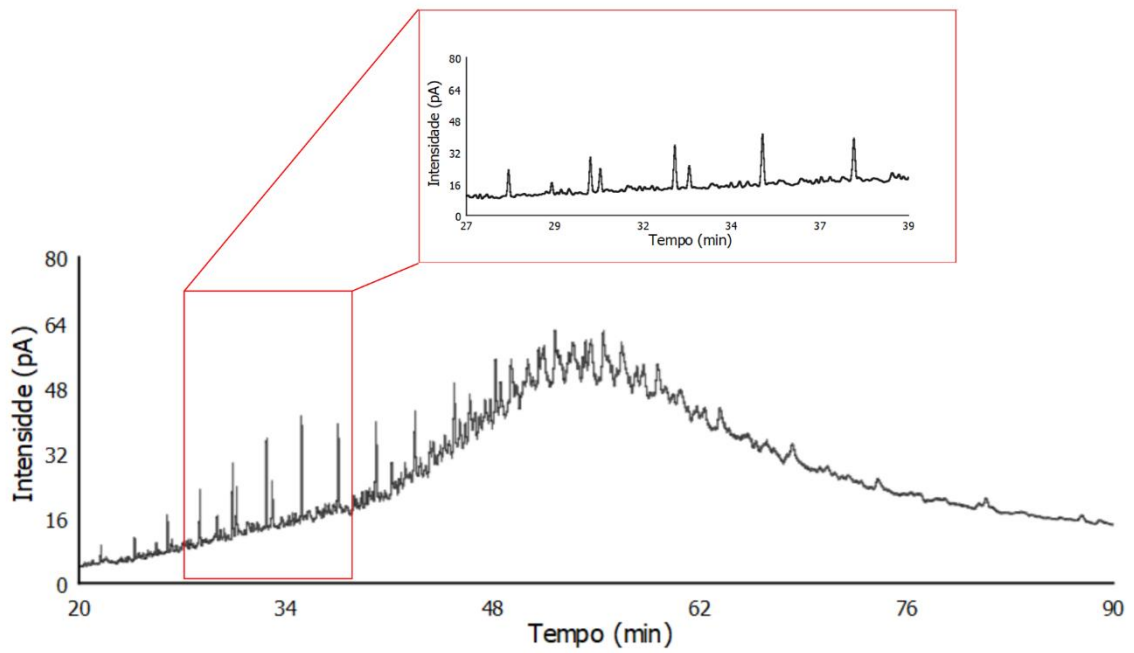
Apêndice D - 6. Cromatograma da amostra 6 - Sintética



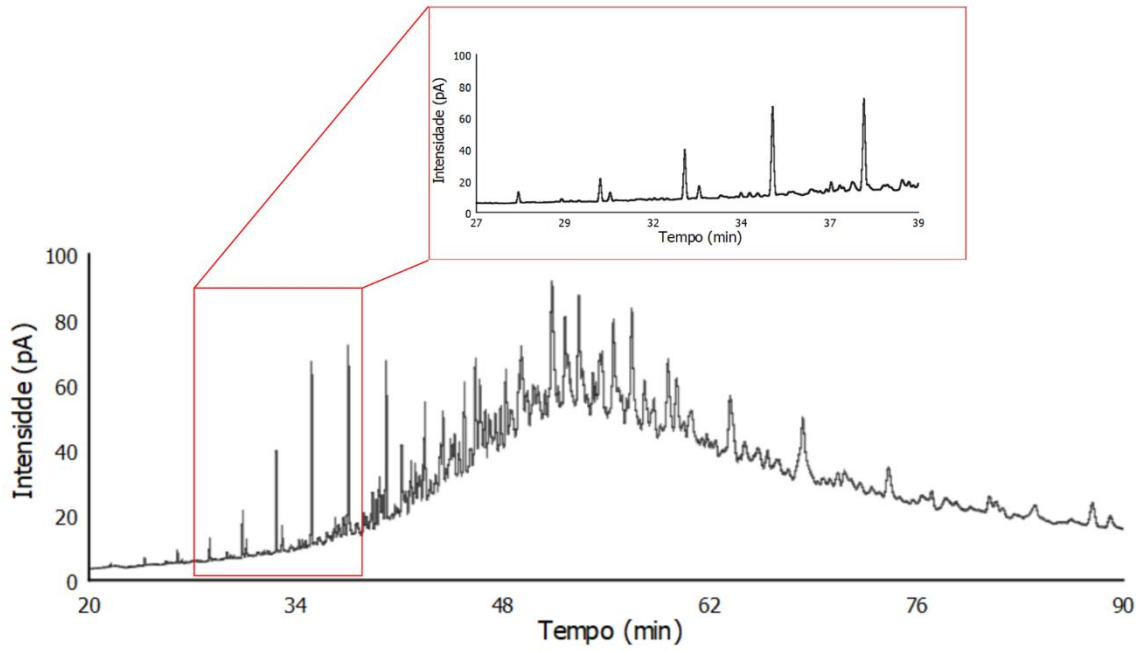
Apêndice D - 7. Cromatograma da amostra 7 - Sintética



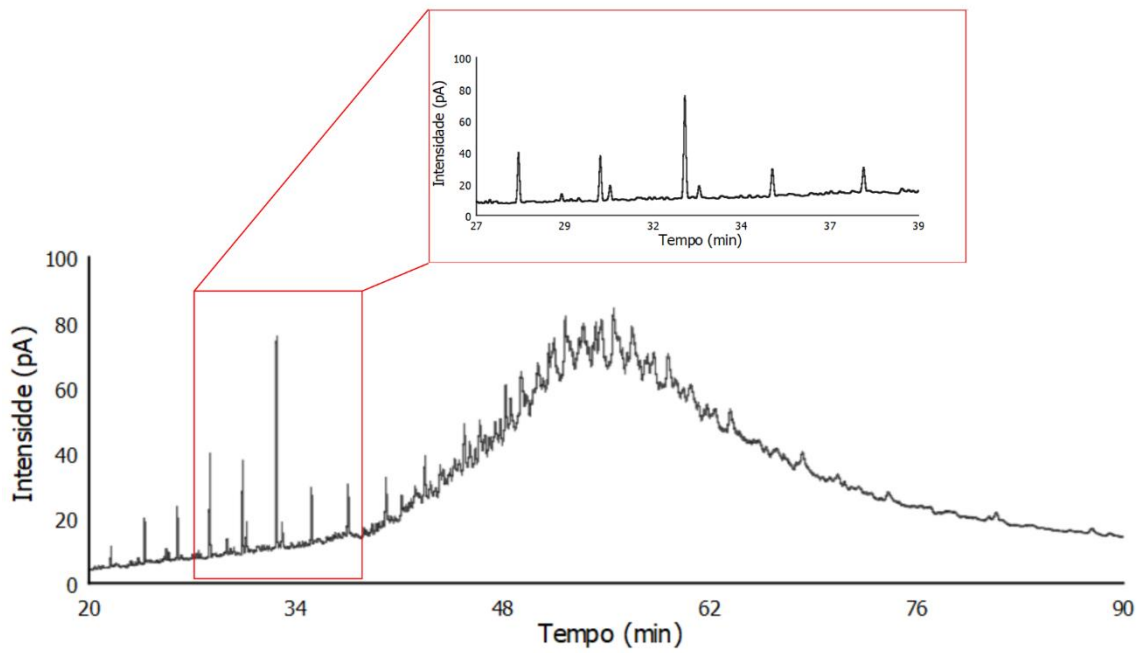
Apêndice D - 8. Cromatograma da amostra 8 - Sintética



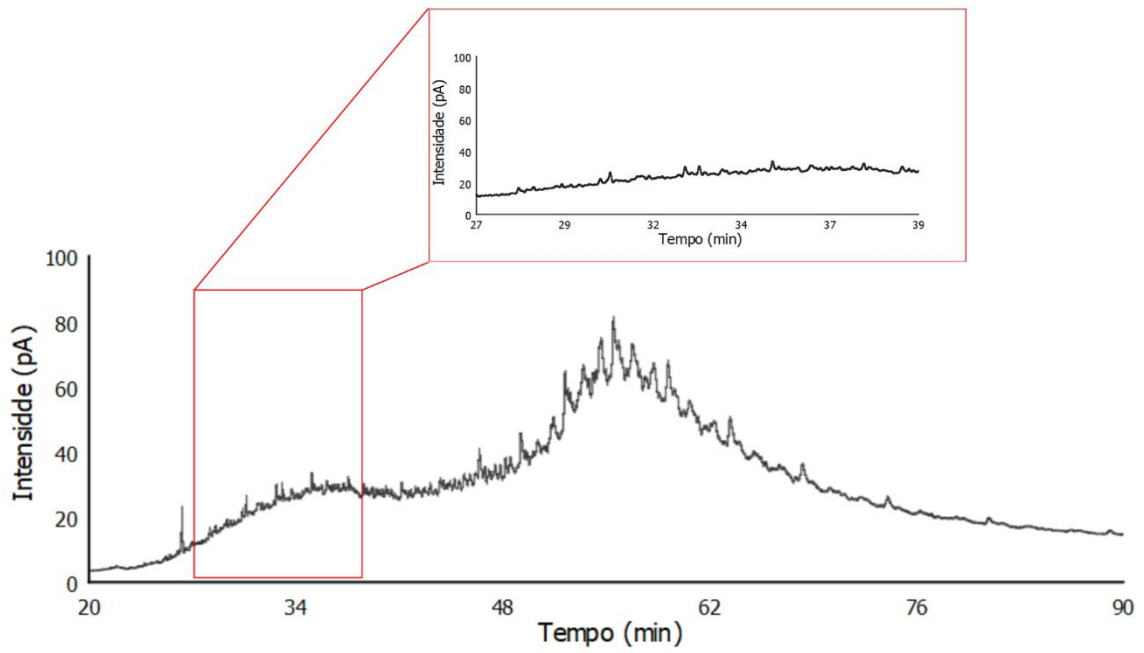
Apêndice D - 9. Cromatograma da amostra 9 - Sintética



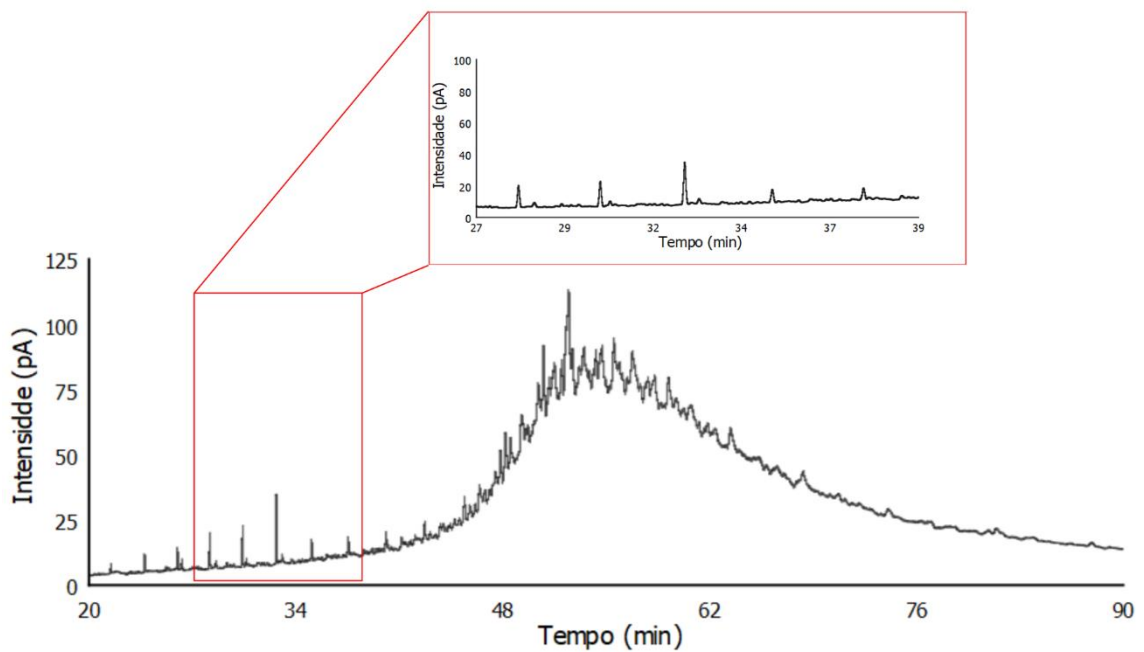
Apêndice D - 10. Cromatograma da amostra 10 - Sintética



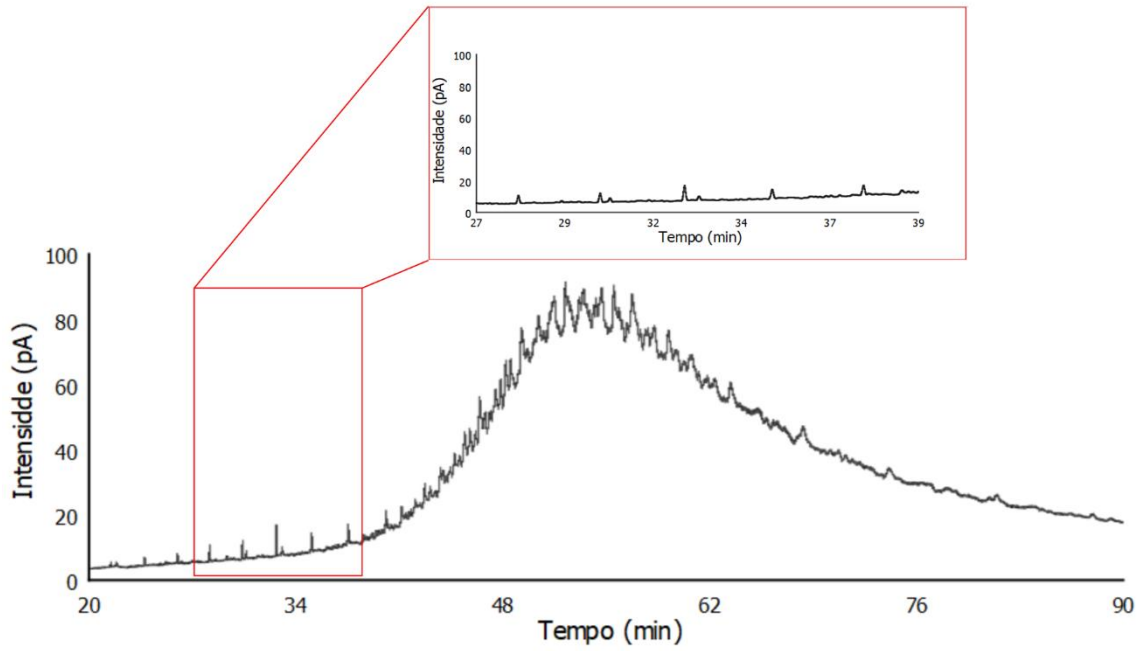
Apêndice D - 11. Cromatograma da amostra 11 - Sintética



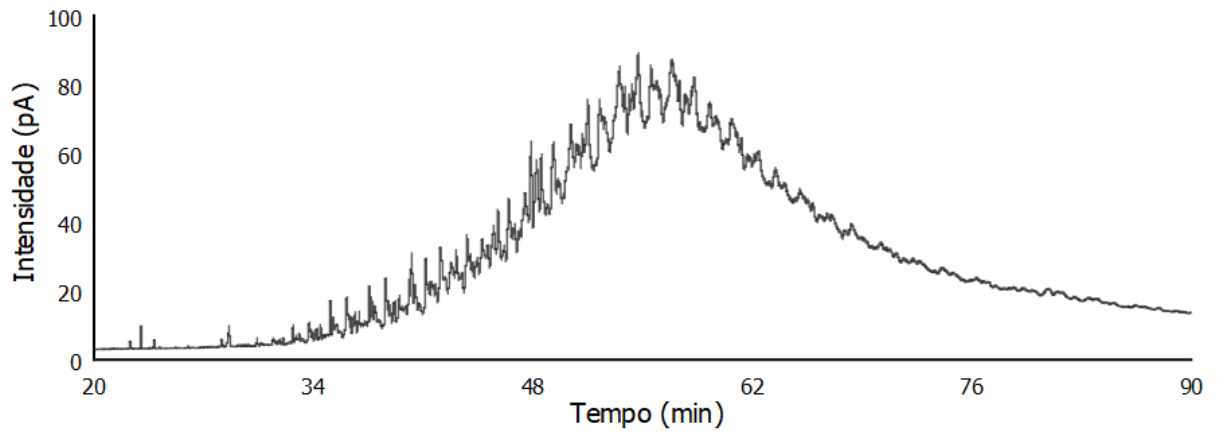
Apêndice D - 12. Cromatograma da amostra 12 - Sintética



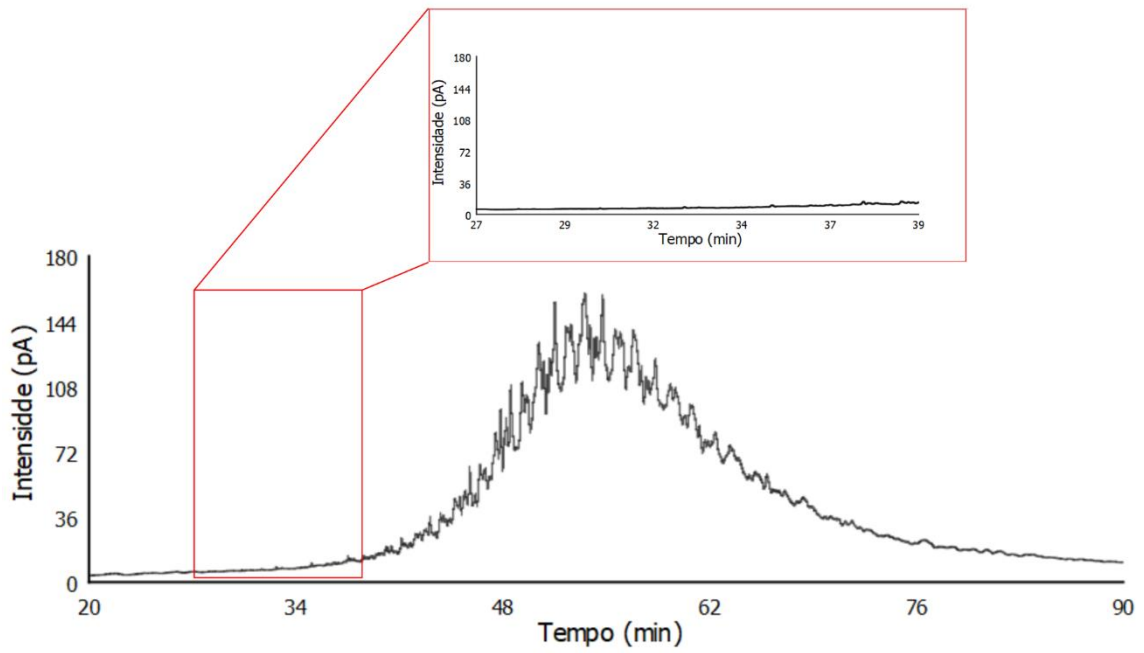
Apêndice D - 13. Cromatograma da amostra 13 - Sintética



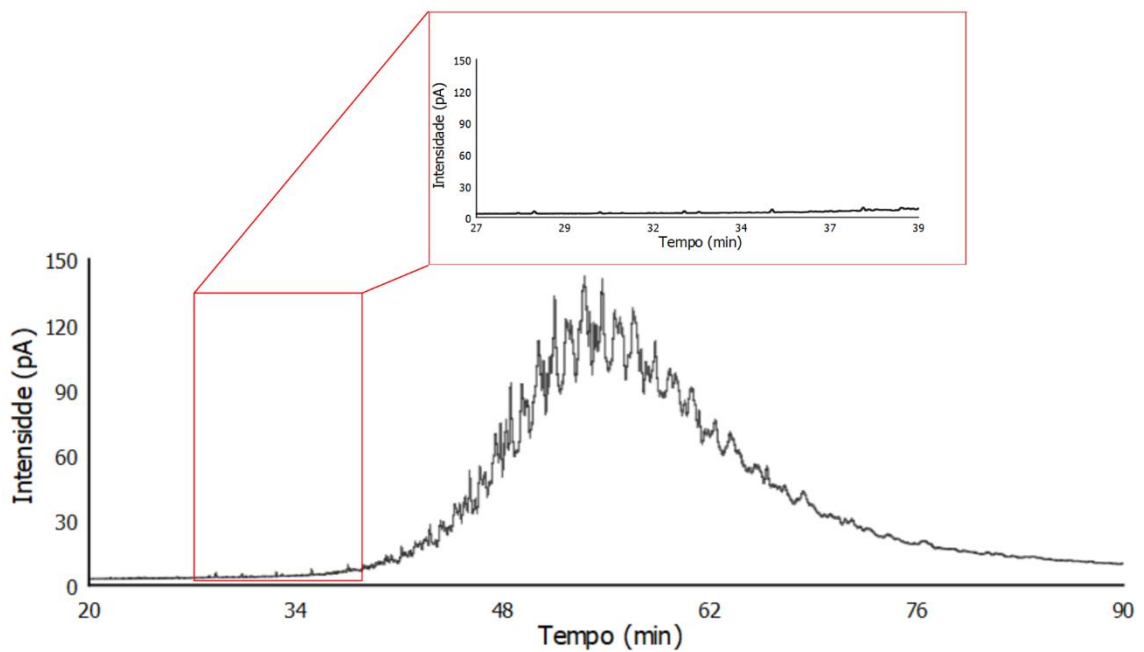
Apêndice D - 14. Cromatograma da amostra 14 - Sintética



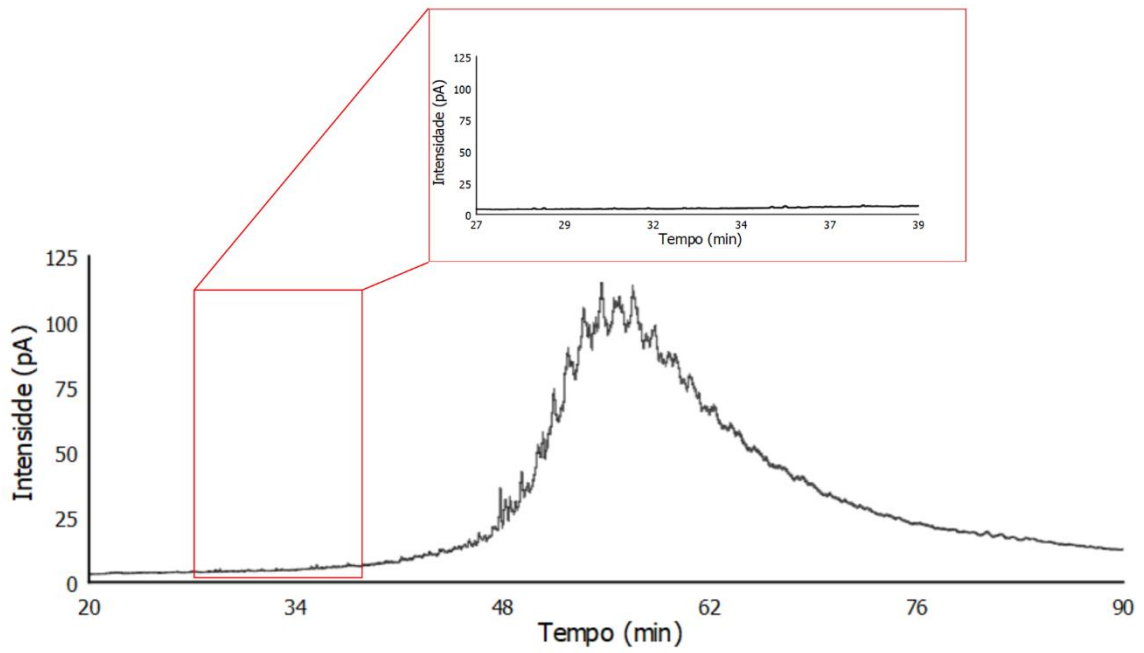
Apêndice D - 15. Cromatograma da amostra 15 - Sintética



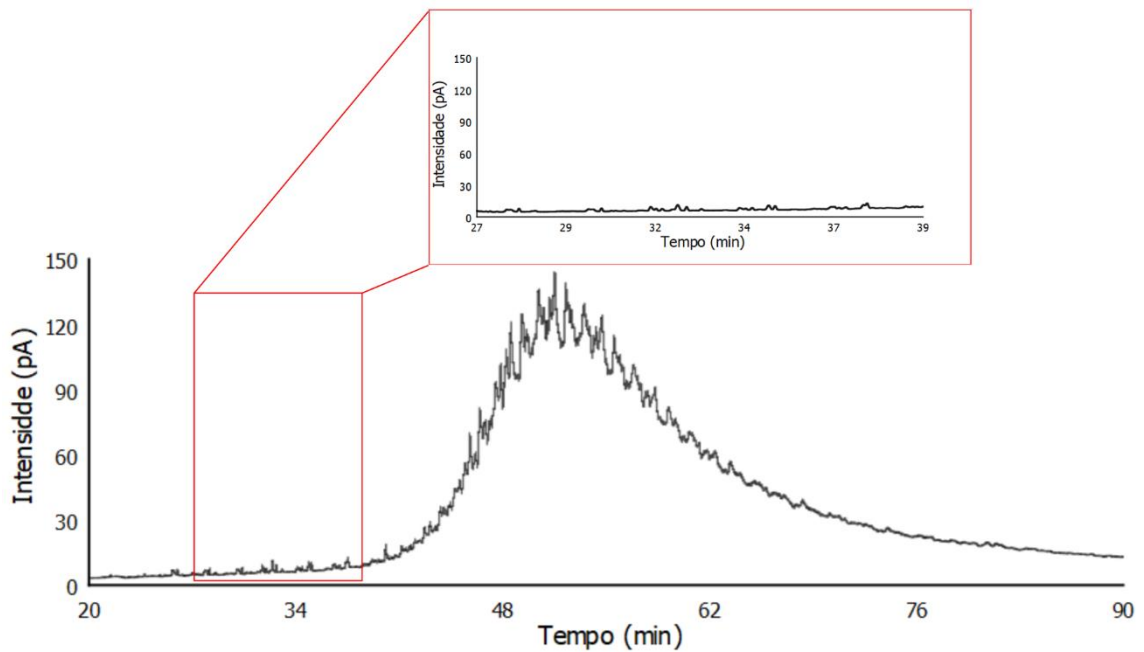
Apêndice D - 16. Cromatograma da amostra 16 - Sintética



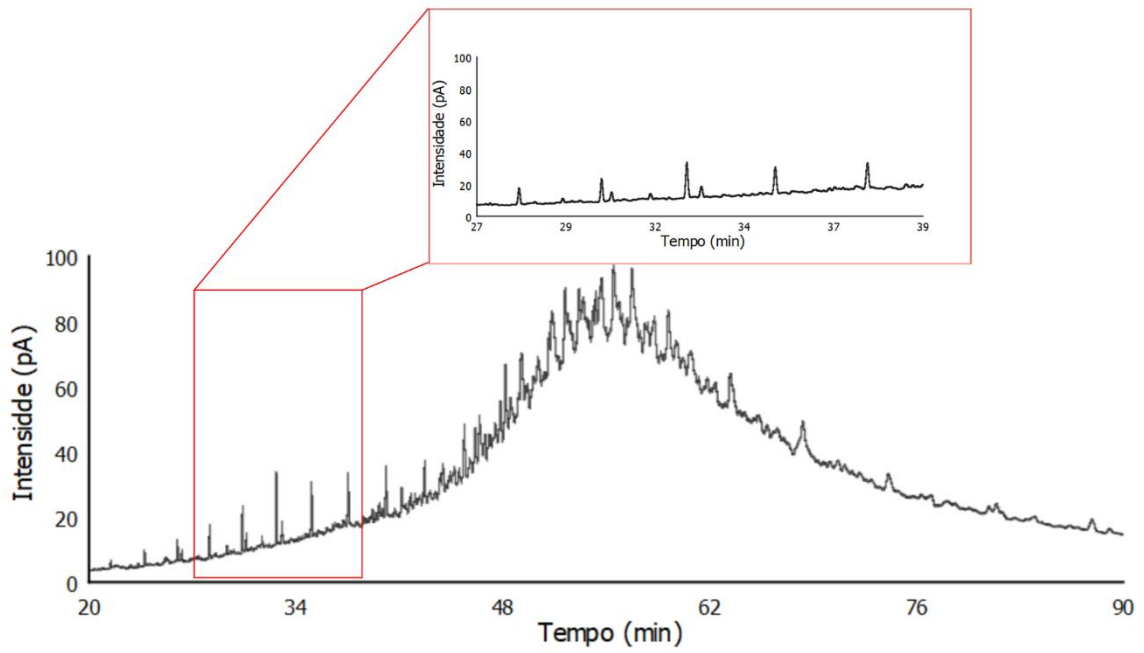
Apêndice D - 17. Cromatograma da amostra 17 - Sintética



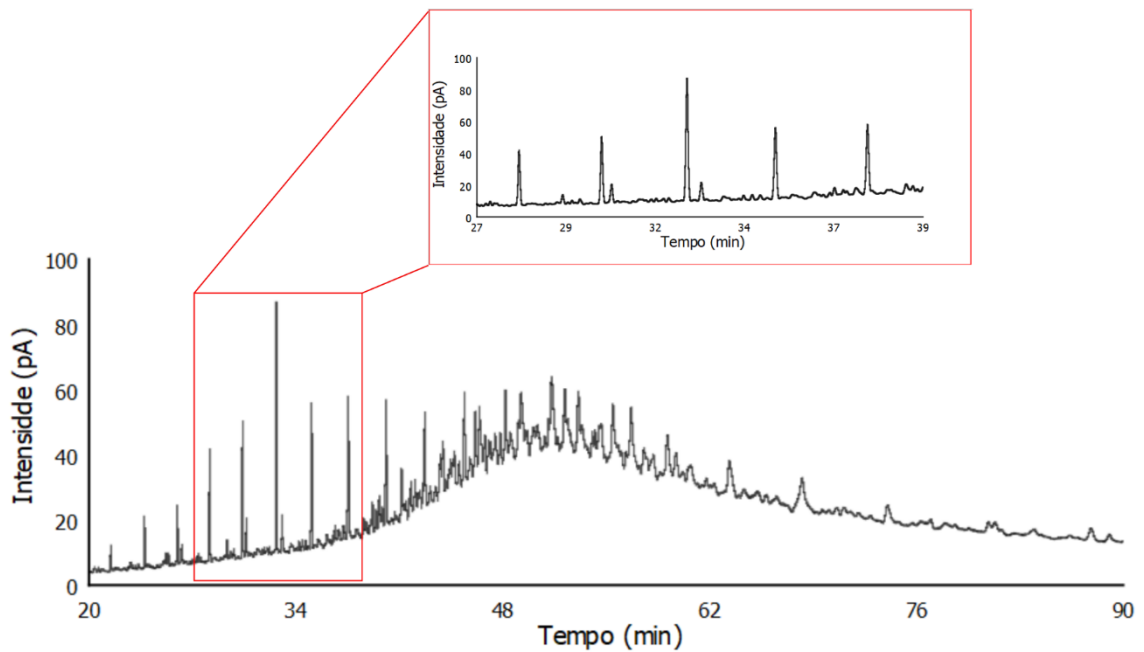
Apêndice D - 18. Cromatograma da amostra 18 - Sintética



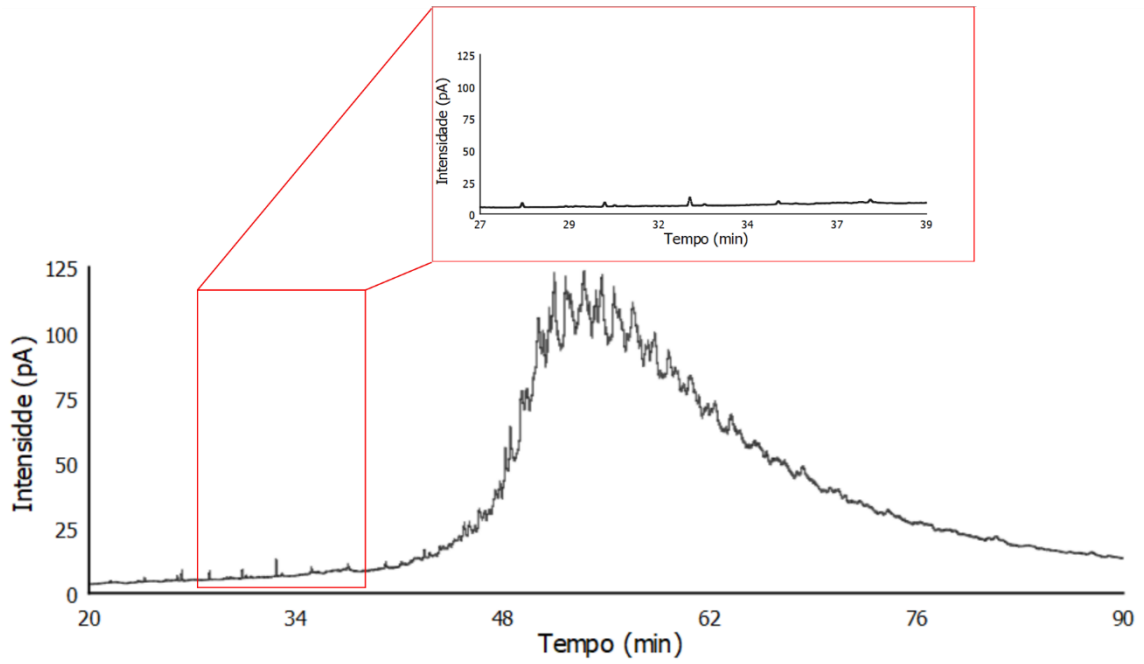
Apêndice D - 19. Cromatograma da amostra 19 - Semissintética



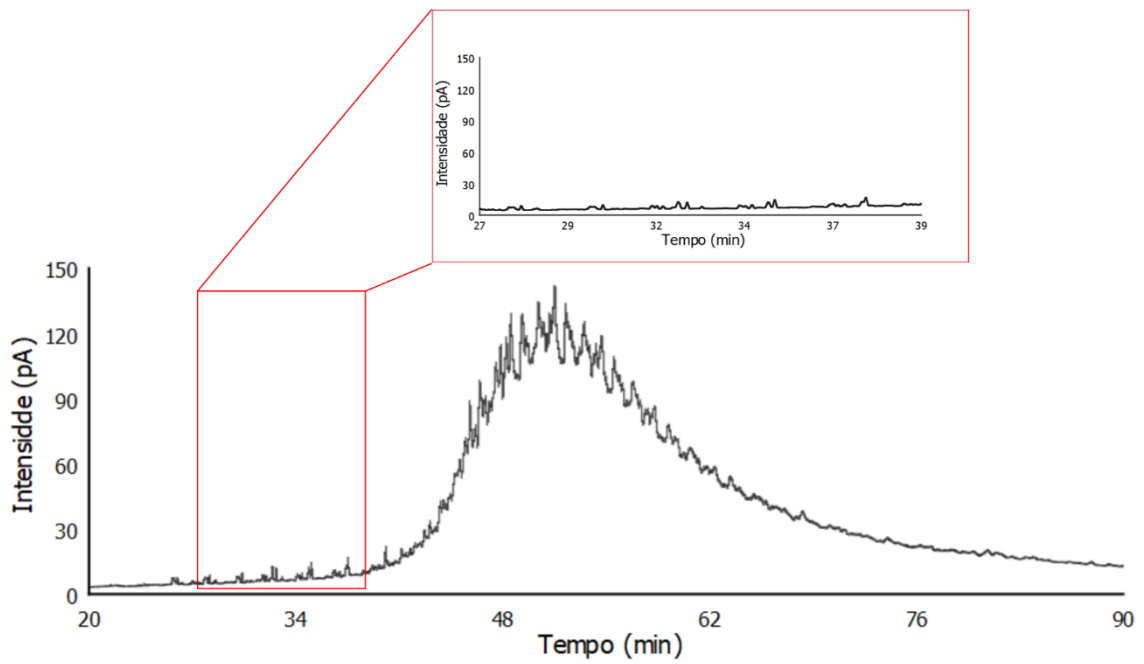
Apêndice D - 20. Cromatograma da amostra 20 - Sintética



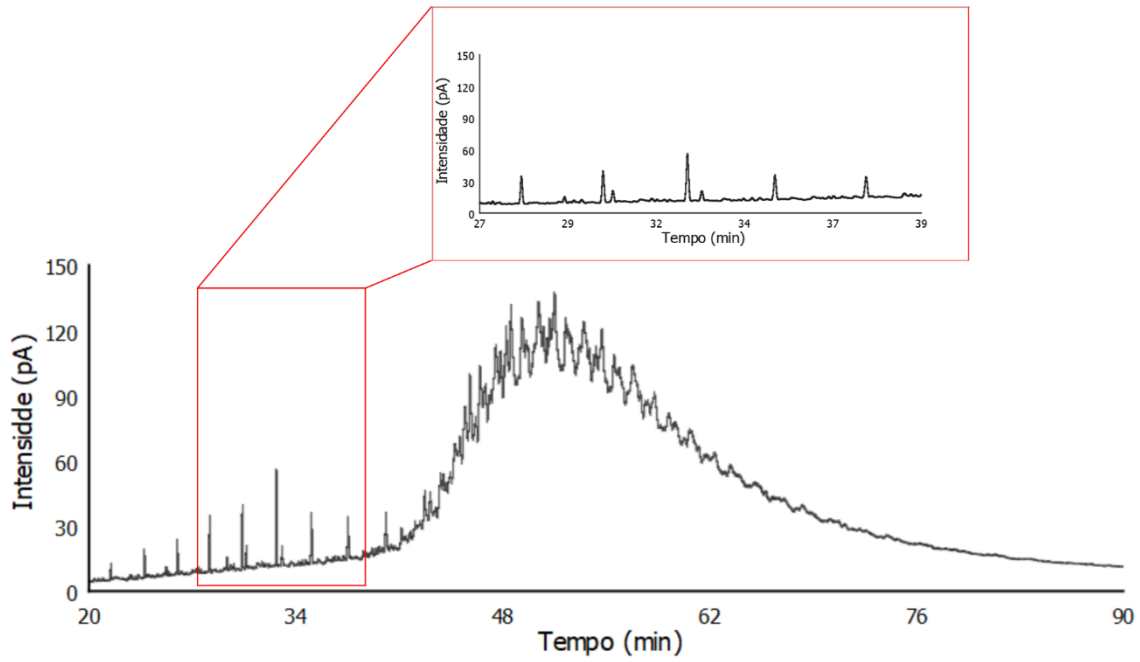
Apêndice D - 21. Cromatograma da amostra 21 - Sintética



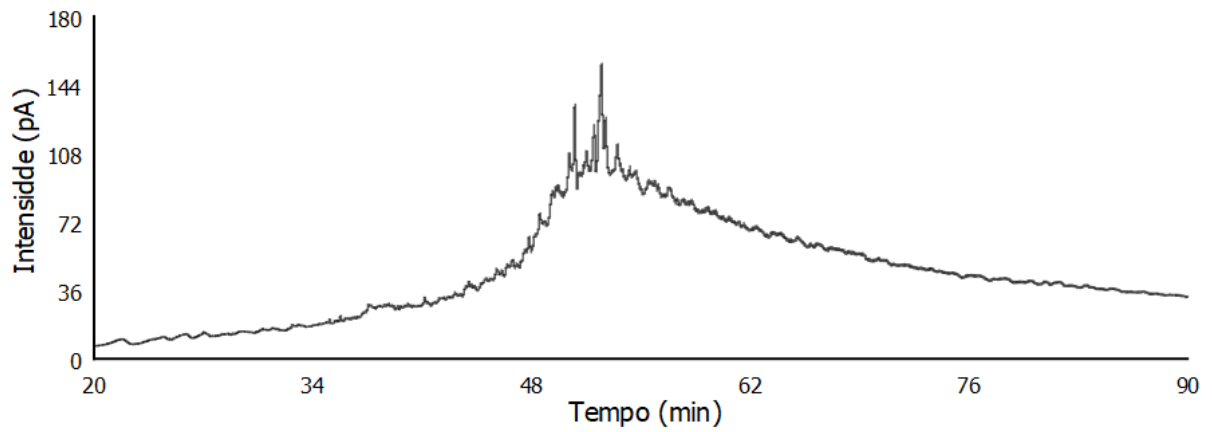
Apêndice D - 22. Cromatograma da amostra 22 - Sintética



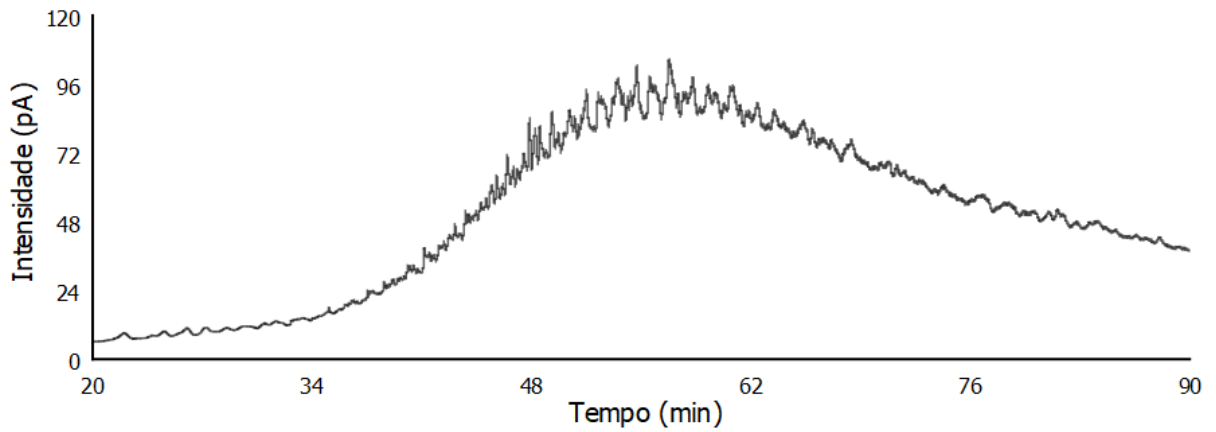
Apêndice D - 23. Cromatograma da amostra 23 - Sintética



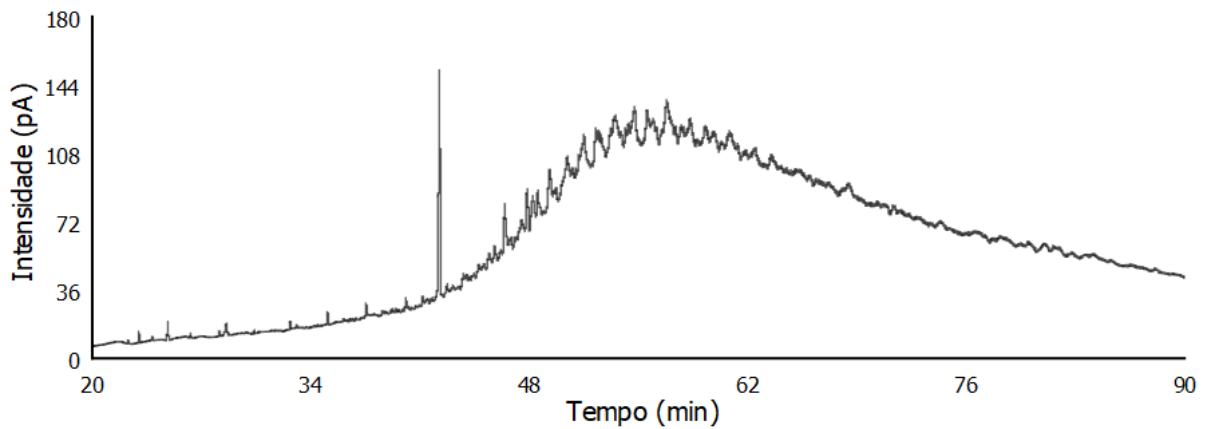
Apêndice D - 24. Cromatograma da amostra 24 - Sintética



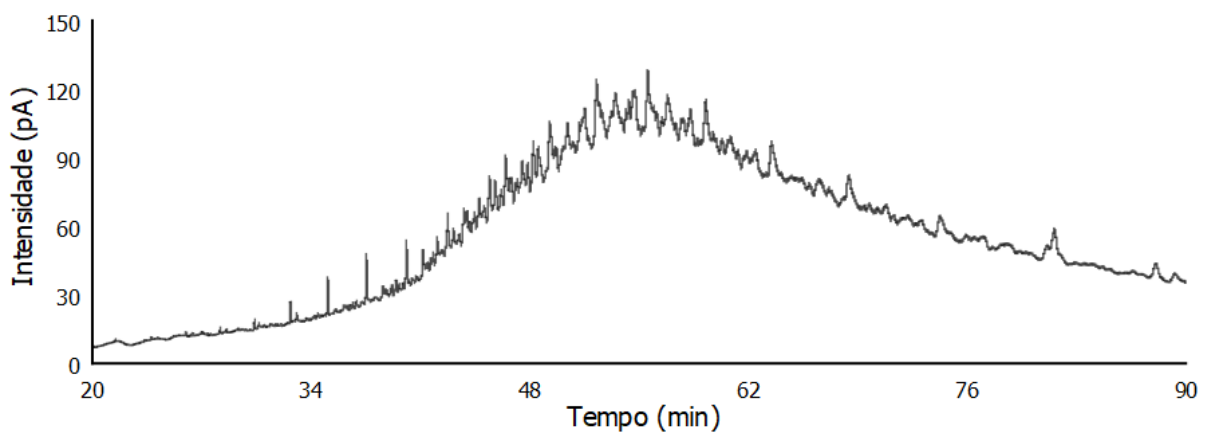
Apêndice D - 25. Cromatograma da amostra 25 - Semissintética



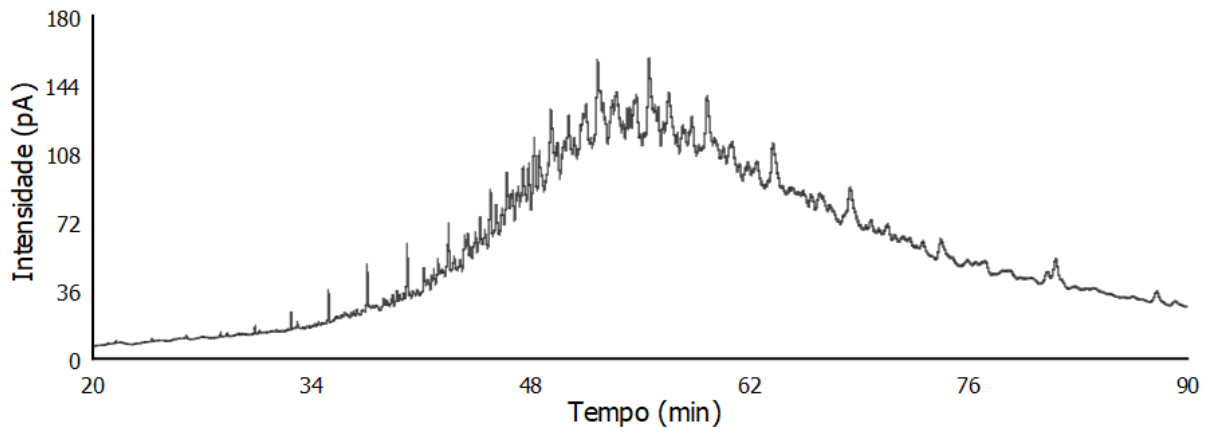
Apêndice D - 26. Cromatograma da amostra 26 - Mineral



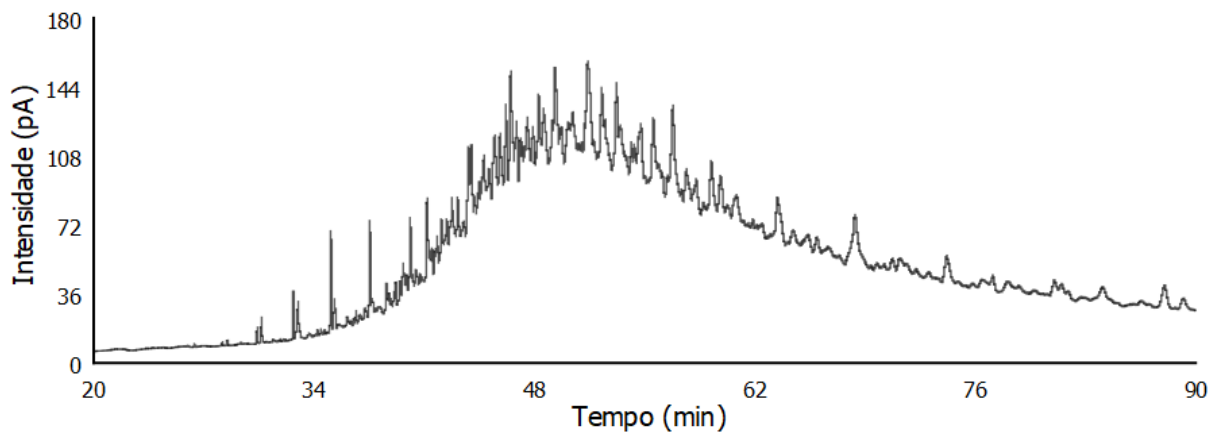
Apêndice D - 27. Cromatograma da amostra 27 - Semissintética



Apêndice D - 28. Cromatograma da amostra 28 - Semissintética



Apêndice D - 29. Cromatograma da amostra 29 - Semissintética



Apêndice D - 30. Cromatograma da amostra 30 - Semissintética

