

**Rafael Rodrigues Hatanaka**

**Desenvolvimento de método analítico para  
determinação do teor de etanol em óleo lubrificante usado  
proveniente de motores ciclo Otto**

Dissertação apresentada ao  
Instituto de Química, Universidade  
Estadual Paulista, como parte dos  
requisitos para a obtenção do título de  
Mestre em Química

**Orientador: Prof. Dr. José Eduardo de Oliveira**

Araraquara

2010

# Rafael Rodrigues Hatanaka

Curriculum Vitae

---

## Dados Pessoais

**Nome** Rafael Rodrigues Hatanaka  
**Nascimento** 28/06/1986 - Araraquara/SP - Brasil

---

## Formação Acadêmica/Titulação

- 2005 - 2008** Graduação em Bacharelado Em Química.  
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil  
Título: Caracterização e Previsão da Qualidade das Gasolinas Comerciais Brasileiras a partir dos Perfis Cromatográficos obtidos pela ASTM D6729 e Métodos Quimiométricos de Reconhecimento de Padrões  
Orientador: José Eduardo de Oliveira  
Bolsista do: Fundação para o Desenvolvimento da UNESP
- 2001 - 2003** Ensino Profissional de nível técnico.  
Centro Federal de Educação Tecnológica, CEFET-PA, Brasil
- 

## Formação complementar

- 2009 - 2009** Curso de curta duração em NBR ISO/IEC 17025:2005 Formação de Auditor Interno.  
Fundação CERTI, CERTI, Florianópolis, Brasil
- 2009 - 2009** Curso de curta duração em Formação de Auditores Internos - NBR ISO 14001:200.  
Centro das Indústrias do Estado de São Paulo, CIESP, São Paulo, Brasil

**2009 - 2009** Curso de curta duração em Incerteza de Medição.  
Fundação CERTI, CERTI, Florianópolis, Brasil

**2008 - 2008** Curso de curta duração em Implantação da ABNT ISO/IEC 17025:2005.  
Fundação CERTI, CERTI, Florianópolis, Brasil

**2005 - 2007** Extensão universitária em Química.  
Química Júnior Projetos e Consultoria, QJPC, Brasil

---

## **Atuação profissional**

### **1. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho - UNESP**

---

#### **Vínculo institucional**

**2008 - 2008** Vínculo: Outro (especifique) , Enquadramento funcional: Bolsista de Iniciação Científica , Carga horária: 20, Regime: Parcial

#### **Produção em C, T& A**

---

#### **Produção bibliográfica**

**Artigos completos publicados em periódicos**

1. SEQUINEL, R.; PASSARETTI FILHO, J.; HATANAKA, R. R.; GUALTIERI, C. E., FLUMIGNAN, D. L., de OLIVEIRA, J. E.

Cromatografia Gasosa Ultrarrápida: Uma Visão Geral sobre Parâmetros, Instrumentação e Aplicações. Química Nova (Impresso). , v.33, p.2226 - 2232, 2010.

2. HATANAKA, R. R.; FLUMIGNAN, D. L.; de OLIVEIRA, J. E.

GC Fingerprints Coupled to Pattern-Recognition Multivariate SIMCA Chemometric Analysis for Brazilian Gasoline Quality Studies. Chromatographia (Wiesbaden). , v.70, p.1135 - 1142, 2009.

### **Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo expandido)**

1. CAMARGO, N. L.; HATANAKA, R. R.; FLUMIGNAN, D. L.; de OLIVEIRA, J. E.

AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DAS GASOLINAS BRASILEIRAS ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DO SIMCA EM PERFIS FAST HRGC In: SIMCRO 2010, Campos do Jordão.

**SIMCRO 2010.** , 2010.

2. HATANAKA, R. R.; GASPARINI, F.; SEQUINEL, R.; GHANI, Y.A.; FLUMIGNAN, D. L.; Lima, J.R. de O.; de OLIVEIRA, J. E.

Avaliação e adaptação das condições da EN 14103 para quantificação de ésteres em misturas de biodieseis etílicos de soja, babaçu e palma In: III Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de BIODIESEL - RBTB, 2009, Brasília.

**III Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de BIODIESEL.** , 2009. v.3, p.129 - 130

3. FLUMIGNAN, D. L., HATANAKA, R. R.; de OLIVEIRA, J. E.

Caracterização e Previsão da Qualidade de Gasolinas Comerciais Brasileiras a partir dos Perfis Cromatográficos obtidos pela ASTM D6729 e Métodos Quimiométricos de Reconhecimento de Padrões In: 32ª SBQ, 2009, Fortaleza.

**32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.** , 2009.

### **Artigos em jornal de notícias**

1. HATANAKA, R. R.

Álcool gel deve ser complemento de higiene das mãos (entrevistado). Tribuna impressa. Araraquara, p.5 - 5, 2009.

2. HATANAKA, R. R.

Químico explica diferença dos álcoois no combate ao vírus H1N1 (entrevistado). Agência de notícias da Uniara. , 2009.

## **Produção Técnica**

### **Trabalhos técnicos**

1. FLUMIGNAN, D. L.; Lima, J.R. de O.; GASPARINI, F.; HATANAKA, R. R.; Palombo, A.J.D.A.; BARRETOS, D.A.; de OLIVEIRA, J. E.

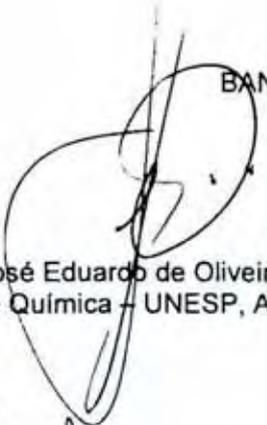
**4a. Edição do Programa de Comparação Interlaboratorial em Biodiesel da ANP, 2009**

RAFAEL RODRIGUES HATANAKA

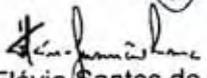
Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 20 de dezembro de 2010

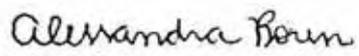
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. José Eduardo de Oliveira (Orientador)  
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Dr. Flávio Santos de Gusmão Lima  
Petrobrás Distribuidora S/A, Rio de Janeiro



Profª Drª Alessandra Borin  
Faculdade de Química – PUC-CEATEC, Campinas

Dedico este trabalho a minha família:  
Sueli, Tacachi, Gabriel, Daniel e Denise.  
Obrigado pelo amor e apoio durante todo o  
mestrado.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por me dar a graça da vida.

Aos meus pais: Sueli e Tacachi por sempre serem exemplos de dedicação. Mesmo não podendo estar, fisicamente, por perto, sempre me apoiaram de todas as maneiras desde o dia em que nasci.

Aos meus irmãos: Gabriel e Daniel por sempre estarem ao meu lado.

A Denise, que há mais de 4 anos me acompanha nessa caminhada acadêmica, por todo amor, carinho, cuidados e companheirismo.

Aos pais da Denise: Flávio e Helena por me receberem como um filho.

A minha família. Tanto ao pessoal de Araraquara quanto ao de Jaú.

Ao Prof. Dr. José Eduardo de Oliveira pela oportunidade de realizar este trabalho.

Aos meus amigos Flávio (Boi) e Welington pelos anos de amizade.

Ao pessoal do Cempecq. Um especial agradecimento a Rodrigo (Gaucho) e Carlos (Catarina), pois sem eles, provavelmente, este trabalho jamais existiria.

Ao Instituto de Química pela ótima formação oferecida.

A Fundunesp pelo apoio financeiro.

A CAPES pela bolsa concedida.

“Nossa maior fraqueza está em desistir. O caminho mais certo de vencer é tentar mais uma vez.”

**Thomas Edison**

“Uma experiência nunca é um fracasso, pois sempre vem demonstrar algo.”

**Thomas Edison**

“A felicidade não se resume na ausência de problemas, mas sim na sua capacidade de lidar com eles.”

**Albert Einstein**

## RESUMO

Os óleos lubrificantes exercem papel fundamental no funcionamento dos motores automotivos, pois, além de reduzir o atrito entre as peças, ainda as protegem contra a corrosão. Entretanto, o desempenho do óleo lubrificante pode ser afetado por contaminantes. Embora existam várias normas e trabalhos relacionados a métodos para quantificação de contaminantes em óleo lubrificante, como por exemplo gasolina e óleo diesel, até o alcance de nossos conhecimentos, não há método descrito para quantificação de etanol em óleo lubrificante usado de motores ciclo Otto. Nesse sentido, o presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento e a validação de um método aplicável em rotina para quantificação de etanol em tal óleo lubrificante usado. Para tanto, foram avaliadas as técnicas combinadas: *Headspace - Gas Chromatography - Flame Ionization Detector* (HS-GC-FID) e *Fourier Transform Infra Red Spectroscopy - Total Attenuated Reflectance - Partial Least Squares* (FTIR-ATR-PLS), com e sem tratamento prévio das amostras, sendo que os melhores resultados foram obtidos pela técnica FTIR-ATR-PLS, com pré-tratamento por Extração Líquido/Líquido (ELL), otimizada por planejamento fatorial. Na sequência, foram avaliados dois cristais com diferentes ângulos de incidência para obtenção dos espectros por ATR, sendo que o cristal de ZnSe com  $\theta = 45^\circ$  mostrou-se mais o mais adequado. Então, a partir dessas melhores condições experimentais, o método foi validado através das figuras de mérito, as quais apresentaram os seguintes resultados: LD (0,049 %), LQ (0,16 %), exatidão (RMSEP = 0,089 % (m/m) de etanol), repetibilidade (0,05 % (m/m) etanol), ajuste ( $R^2 = 0,9997$ ), seletividade média (0,047), sensibilidade (0,011), inverso da sensibilidade analítica ( $0,016 \% (m/m)^{-1}$  de etanol), razão sinal ruído (máximo: 812,4 e mínimo: 200,9) e BIAS. Os resultados obtidos mostram que o método desenvolvido e validado pode ser implementado, em rotina, por laboratórios de controle de qualidade de óleos lubrificantes.

**Palavras-chave:** Mid-IR, PLS, Validação, Óleo lubrificante, ELL.

## ABSTRACT

The lubricating oils have a crucial role in the operation of automotive engines, not only reduce friction between moving parts, but also protect against corrosion. However, the performance of lubricating oil may be affected by contaminants. Although there are many standards methods and studies related to methods for quantification of contaminants in lubricating oil such as gasoline and diesel oil, to the best our knowledge, there are no described methods for quantification of ethanol in Otto cycle engine used lubricating oil. In that sense, this work aimed the development and validation of an applicable in routine and method to quantify ethanol content in this used lubricating oil. For that were evaluated the combined techniques: Headspace/Gas Chromatography/Flame Ionization Detector (HS-GC-FID) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy/Attenuated Total Reflectance/Partial Least Squares (PLS-ATR-FTIR) with and without pretreatment of the samples, and the best results were obtained to the FTIR-ATR-PLS with treatment by ELL (which was optimized by factorial design). Then, two crystals of ATR with different incident angles were studied to obtain the spectra and the ZnSe crystal with  $\theta = 45^\circ$  was more appropriate for analysis. Then, from the best obtained conditions, the method was validated through the figures of merit, which presented the following results: LD (0.049 %), LQ (0.16 %), accuracy (RMSEP = 0.089 % (w/w) ethanol), repeatability (0,05 % (w/w) ethanol), fit ( $R^2 = 0.9997$ ), mean selectivity (0.047), sensitivity (0.011), inverse analytical sensitivity ( $0.016\% \text{ (m / m)}^{-1}$  of ethanol), signal-to-noise ratio (max: 812.4 and min: 200.9) and BIAS. The results show that the method developed and validated can be implemented, in routine, for quality control laboratories of lubricating oils.

**Keywords:** Mid-IR, PLS, Validation, lubricating oil, LLE.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Esquema básico da lubrificação em motores automotivos. (Fonte: <<http://www.envenenado.com.br/howwork/lubrificacao/lub.html>>. Acesso em: 17 nov. 2010.) .....25
- Figura 2:** Ranhuras nos colos do virabrequim causadas por lubrificação deficiente. (Fonte: <[http://quatorrodas.abril.com.br/imagem/rep\\_281009\\_motorvw\\_1.jpg](http://quatorrodas.abril.com.br/imagem/rep_281009_motorvw_1.jpg)>. Acesso em: 17 nov. 2010.) .....25
- Figura 3:** Representação esquemática de um vial de *headspace* contendo um analito volátil em uma matriz não volátil. (Fonte: <[http://www.labhut.com/images/education/headspace/ phases\\_vial.gif](http://www.labhut.com/images/education/headspace/ phases_vial.gif)>. Acesso em: 6 ago. 2010. ....26
- Figura 5:** Espectros antes (A) e depois (B) do processamento MSC (36). .....34
- Figura 6.** Representação geométrica da propriedade de ortogonalidade do NAS. [Fonte: (51)] .....40
- Figura 7.** Curva analítica, para o método de cromatografia gasosa com amostragem por *Headspace* (faixa de 0,5 % a 5,0 % de etanol em óleo lubrificante novo). .....54
- Figura 8.** Curva analítica para o método de cromatografia gasosa com amostragem por *Headspace* (faixa de 0,5 % a 2,0 % de etanol em óleo lubrificante novo). .....55
- Figura 9:** Espectros do etanol (vermelho) e do óleo lubrificante novo (azul). .....57
- Figura 10:** Espectros dos padrões obtidos a partir da adição de etanol em óleo lubrificante novo. ....58
- Figura 11:** Região dos espectros selecionada para gerar o modelo de regressão multivariado, PLS. ....58
- Figura 12.** Valores das concentrações previstas pelo modelo (mod1) versus concentrações de referência. ....60

<b>Figura 13:</b> Esquema do sistema de secagem de amostras de óleo lubrificante usado diluído com solvente orgânico. ....	62
<b>Figura 14:</b> Gráfico em barras representando as concentrações de referência e obtidas de etanol nas amostras de óleo lubrificante preparadas com diferentes concentrações de água e etanol. ....	63
<b>Figura 15:</b> (1) Foto do sistema utilizado para a extração líquido-líquido. (2) Retirada do extrato com auxílio de seringa e agulha. (3) Aplicação do extrato sobre o cristal de ZnSe para obtenção do espectro. ....	65
<b>Figura 16:</b> Espectros sobrepostos da solução salina de NaCl 10% (m/v) (vermelho) e do etanol puro (azul), obtidos por cristal de ZnSe ( $\theta = 60^\circ$ ). ....	66
<b>Figura 17:</b> Ampliação dos espectros sobrepostos de padrões (obtidos a partir de etanol puro e óleo lubrificante novo) mostrando a região selecionada para gerar o modelo PLS. ....	67
<b>Figura 18:</b> Espectros sobrepostos dos extratos de padrões (obtidos a partir de etanol puro e óleo lubrificante novo) com diferentes concentrações. ....	68
<b>Figura 19:</b> Valores de concentração previstos pelo modelo versus valores de referência, para os padrões (obtidos a partir de etanol puro e óleo lubrificante novo) pré-tratados por ELL. ....	69
<b>Figura 20:</b> Gráfico de Pareto mostrando os fatores estudados no planejamento fatorial completo, bem como suas interações e efeitos estimados de cada um. A linha vertical representa o intervalo de confiança. ....	72
<b>Figura 21:</b> Gráfico relacionando a concentração de etanol obtida após diferentes número de agitações manuais realizadas para promover a extração do etanol. ....	73
<b>Figura 22:</b> Gráfico relacionado à concentração de etanol obtida após diferentes tempos de agitação mecânica (em vórtex) realizada para promover a extração do etanol. ....	74
<b>Figura 23:</b> Scores da primeira variável latente do Modelo45 versus valores de referência, ilustrando a linearidade. ....	81

**Figura 24:** Resíduos do Modelo45 versus valores de referência, ilustrando a linearidade.....82

**Figura 25:** Valores das concentrações previstas pelo Modelo45 versus concentrações de referência.....83

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1:** Valores de ângulo de incidência, número de reflexões, profundidade de penetração e caminho óptico efetivo calculado (EPL, do inglês, *effective pathlength*), para cristais de ZnSe e Ge (24). .....30
- Tabela 2:** Teores de água obtidos por titulação coulométrica (Karl Fisher) para cada amostra. ....53
- Tabela 3.** Concentrações de referência de etanol e de água das amostras preparadas e concentração de etanol obtida pela quantificação com a curva analítica da Figura 8 pelo método de cromatografia gasosa com amostragem por *headspace*. .....56
- Tabela 4:** Número de variáveis latentes (VL), erros padrões de calibração (RMSEC), de validação cruzada (RMSCV) e soma dos quadrados dos erros de previsão (PRESS) obtidos para os modelos de regressões PLS da banda espectroscópica selecionada na previsão dos teores de etanol. ....59
- Tabela 5.** Teores de etanol das amostras puras e após adição de 50 e 100% dos teores iniciais quantificados pelas técnicas de Infravermelho e PLS (mod1). .....60
- Tabela 6:** Concentrações de referência de etanol e de água em amostras preparadas e secas e respectivas quantificações por CG com amostragem por HS. ....63
- Tabela 7:** Número de variáveis latentes (VL), erros padrões de calibração (RMSEC), validação cruzada (RMSEV) e soma dos quadrados dos erros de previsão (PRESS) obtidos para os modelos de regressões PLS da banda espectroscópica (de 808  $\text{cm}^{-1}$  a 1210  $\text{cm}^{-1}$ ) selecionada na previsão dos teores de etanol dos padrões (obtidos a partir de etanol puro e óleo lubrificante novo) tratados por ELL. ....68
- Tabela 8:** Valores de recuperação obtidos para diferentes amostras fortificadas em diferentes níveis e pré-tratadas com ELL. ....70

<b>Tabela 9:</b> Valores dos parâmetros avaliados no planejamento fatorial completo e as concentrações obtidas em cada ensaio por modelo PLS.....	71
<b>Tabela 10:</b> Valores dos parâmetros otimizados por planejamento fatorial completo e estudo do melhor método de agitação. ....	75
<b>Tabela 11:</b> Valores de algumas figuras de mérito para comparação entre os dois modelos (Modelo60 e Modelo44).....	76
<b>Tabela 12:</b> Número de variáveis latentes (VL) e respectivos erros padrões de calibração (RMSEC), de validação cruzada (RMSCV) e de previsão (RMSEP) obtidos para o modelo45.....	77
<b>Tabela 13:</b> Valores das figuras de mérito calculadas para o Modelo45.....	78
<b>Tabela 14:</b> Valores dos teores de etanol obtidos para três amostras com concentrações diferentes utilizados no cálculo da precisão, da média e do desvio padrão dos mesmos.....	79

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AEHC – Álcool etílico hidratado combustível

ATR – Refletância total atenuada (do inglês, *Attenuated Total Reflectance*)

Bias – Erro sistemático

ELL – Extração líquido-líquido

FAR – Infravermelho Distante (do inglês, *Far Infrared*)

FID – Detector por Ionização de Chama (do inglês, *Flame Ionization Detector*)

FT-IR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (do inglês, *Fourier transform infrared spectroscopy*)

GC – Cromatografia Gasosa (do inglês, *Gas Chromatography*)

HS – *Headspace*

LD – Limite de Detecção

LQ – Limite de Quantificação

Mid-IR – Infravermelho Médio (do inglês, *Middle Infrared*)

NAS – Sinal Analítico Líquido (do inglês, *Net Analyte Signal*)

NIR – Infravermelho Próximo (do inglês, *Near Infrared*)

PCA – Análise de Componentes Principais (do inglês, *Principal Component Analysis*)

PLS – Mínimos Quadrados Parciais (do inglês, *Partial Least Squares*)

PRESS – Soma dos Quadrados dos Erros de Previsão (PRESS, do inglês *Predicted Residual Error Sum of Squares*)

RMSEC – Raiz Quadrada do Erro Médio Quadrático da Calibração (do inglês,

*Root Mean Square Error of Calibration)*

RMSECV – Raiz Quadrada do Erro Médio Quadrático de Validação Cruzada  
(do inglês, *Root Mean Square Error of Cross Validation*)

RMSEP – Raiz Quadrada do Erro Médio Quadrático de Previsão (do inglês,  
*Root Mean Squares Error of Prediction*)

S/R – Razão Sinal/Ruído

VL – Variável Latente

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	22
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	24
2.1. Óleos Lubrificantes e lubrificação.....	24
2.2. Cromatografia Gasosa com amostragem por <i>Headspace</i> .....	26
2.3. Espectroscopia no Infravermelho .....	27
2.4. Quimiometria .....	32
2.5. Processamentos Prévios nos Dados.....	34
2.6. Regressão por mínimos quadrados parciais – PLS .....	35
2.7. Validação através de figuras de mérito .....	37
2.8. Figuras de mérito (métodos de ordem zero ou univariados) .....	37
2.9. Cálculo das figuras de mérito em calibração multivariada .....	39
2.9.1. Sinal analítico líquido – NAS .....	40
2.9.2. Exatidão .....	41
2.9.3. Precisão .....	41
2.9.4. Sensibilidade .....	42
2.9.5. Sensibilidade Analítica .....	42
2.9.6. Seletividade.....	43
2.9.7. Linearidade.....	43
2.9.8. Ajuste .....	44

2.9.9.	Razão sinal/ruído.....	44
2.9.10.	Robustez .....	44
2.9.11.	Intervalo de medição .....	45
2.9.12.	Limite de Detecção e Quantificação .....	45
2.9.13.	Teste para erros sistemáticos (Bias) .....	46
3.	OBJETIVOS .....	48
4.	MATERIAIS E EQUIPAMENTOS.....	49
4.1.	Reagentes e soluções.....	49
4.2.	Amostras .....	50
5.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	50
5.1.	Técnicas utilizadas .....	50
5.2.	Análise cromatográfica com amostragem por <i>Headspace</i> .....	51
5.3.	Análise por infravermelho.....	51
5.4.	Medida do teor de água .....	52
5.5.	Preparo da solução salina .....	52
5.6.	Análise quimiométrica - PLS .....	52
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	52
6.1.	Quantificação do teor de água nas amostras.....	52
6.2.	Técnica de cromatografia gasosa com injeção direta .....	53
6.3.	Técnica de cromatografia gasosa com amostragem por <i>headspace</i> .....	54
6.4.	Técnica de Infravermelho com leitura por ATR .....	56

6.5.	Pré-tratamento das amostras .....	61
6.5.1.	Secagem das amostras .....	61
6.5.2.	Extração líquido-líquido (ELL) .....	64
6.6.	Otimização do método de extração .....	70
6.7.	Otimização do método de obtenção dos espectros.....	75
6.8.	Avaliação dos modelos .....	75
6.9.	Figuras de mérito e validação externa do Modelo45.....	77
6.9.1.	Exatidão .....	78
6.9.2.	Precisão .....	79
6.9.3.	Sensibilidade .....	80
6.9.4.	Seletividade.....	80
6.9.5.	Linearidade.....	80
6.9.6.	Ajuste do modelo.....	82
6.9.7.	Robustez .....	83
6.9.8.	Intervalo de medição .....	83
6.9.9.	Teste para erros sistemáticos (Bias) .....	84
7.	CONCLUSÃO .....	85
	REFERÊNCIAS.....	86

## 1. INTRODUÇÃO

A maioria dos carros de passeio, no Brasil, são propulsionados por motores de combustão interna que funcionam segundo o ciclo Otto, consumindo gasolina e/ou etanol. Esses motores são sistemas mecânicos que possuem peças ajustadas com movimento relativo, simples ou combinado, entre si. O atrito direto entre as superfícies destas peças causam um grande desgaste devido à remoção de material, e conseqüentemente, um aumento da temperatura das peças e sobrecarga dos equipamentos, fazendo com que, a vida útil de todo equipamento diminua. O uso de óleos lubrificantes visa minimizar este problema (1).

Óleos lubrificantes, são, em geral, misturas de hidrocarbonetos que apresentam a função de: reduzir o atrito, formando uma película que impedirá o contato direto entre as superfícies, reduzindo a força motriz e evitando o desgaste dos corpos; contribuir para a refrigeração das partes não acessíveis à água ou ar; preservar as vedações internas; proteger contra a corrosão e oxidação; limpar e facilitar a eliminação de partículas indesejáveis e evitar a formação de espumas (2).

Como os motores foram projetados para funcionar em uma faixa de temperatura relativamente alta (por exemplo, motores movidos à etanol em torno de 90 °C), é comum que essa temperatura não seja atingida em trajetos curtos. Este fato faz com que parte do combustível que não é queimado escorra pelas paredes dos cilindros e seja acumulado no cárter. Se o motor atingir a temperatura de serviço, parte do combustível que foi depositado evapora pelo desaerador do cárter e volta à câmara de combustão, caso contrário o combustível (sobretudo o álcool) continua no cárter, contaminando o óleo lubrificante. O filme de óleo contaminado que se forma entre as peças não tem as mesmas propriedades lubrificantes que deveria ter, fazendo com que se iniciarem processos de oxidação e atrito, conseqüentemente, uma condição de desgaste prematuro e aumento de folgas (3).

Com a introdução do conceito de carros *flex fuel* no mercado brasileiro, as indústrias e montadoras automotivas viram a necessidade de desenvolver motores capazes de funcionar perfeitamente com dois tipos de combustíveis, neste caso

específico, gasolina e etanol. A partir de 2003 os primeiros modelos equipados com esses motores foram lançados e bem aceitos no mercado.

A partir de então, o etanol passou a ser mais consumido, pois o mesmo tem custo, via de regra, menor que a gasolina em várias regiões do país. Apesar da crescente venda de modelos com a nova tecnologia *flex fuel* e o grande consumo do etanol, não há, até onde sabemos, normas ou artigos científicos na literatura que mostrem métodos para se quantificar esse combustível em óleo lubrificante usado. Tal fato levou uma renomada montadora de veículos a procurar o laboratório do Cempec (que além de prestar serviços, realiza P&D na área de combustíveis, biocombustíveis e derivados de petróleo), pois necessitava quantificar o teor de água e etanol em amostras de óleo lubrificante usado provenientes de testes de rodagem de motores.

Com esse desafio em mãos, deu-se início ao presente trabalho, o qual objetivou o desenvolvimento de um método para quantificação do teor de etanol em óleo lubrificante usado aplicável em rotina e de baixo custo relativo. Os fatos expostos anteriormente mostram a importância e a aplicabilidade do método desenvolvido.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1. Óleos Lubrificantes e lubrificação

Óleos lubrificantes acabados são produtos formulados a partir de óleo lubrificante básico ou mistura de óleos lubrificantes básicos, podendo ou não conter aditivos (4). Os básicos obtidos do petróleo são denominados óleos lubrificantes básicos minerais, já os obtidos da síntese de compostos relativamente puros com propriedades adequadas para o uso como lubrificantes são denominados óleos lubrificantes básicos sintéticos (5).

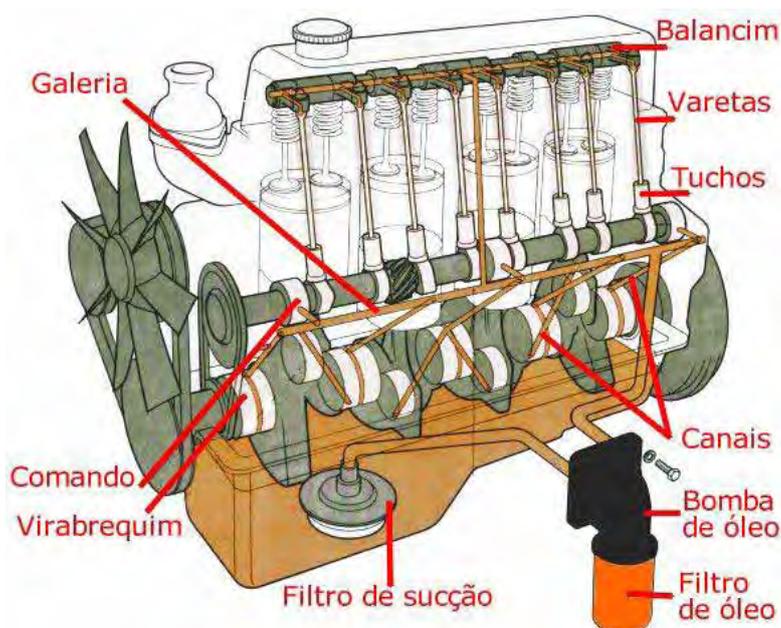
A formulação dos lubrificantes, proveniente da combinação de óleos básicos e aditivos, é estudada e definida de modo a garantir um nível de exigência adequado no campo de utilização ao qual o lubrificante é destinado.

Os aditivos são substâncias químicas que, adicionados aos óleos básicos, reforçam algumas de suas qualidades ou lhes acrescentam novas ou ainda eliminam propriedades indesejáveis. Existem inúmeros tipos de aditivos: modificadores de viscosidade, desemulsificantes, detergentes, dispersantes, anticorrosivos, antioxidantes, entre outros (6-8).

As principais funções dos óleos lubrificantes são: reduzir a fricção entre superfícies, diminuindo o desgaste e o aquecimento das peças, prevenir a corrosão e a ferrugem, atuar como refrigerante retirando o calor produzido pelo contato das peças e limpar o motor, entre outras. Dessa forma, a qualidade do óleo lubrificante é essencial para a preservação do desempenho e longevidade de motores e máquinas (5,6).

Ao longo do processo de uso de um óleo lubrificante pode ocorrer contaminação por combustíveis (gasolina, diesel ou AEHC), líquidos de arrefecimento de temperatura (água e etileno glicol), material particulado, além do surgimento de produtos da oxidação promovendo a perda da atividade dos aditivos (7-9). Tais contaminações interferem diretamente nas propriedades do lubrificante diminuindo sua eficiência. Os lubrificantes contaminados e com as propriedades

alteradas, pode provocar desgaste mecânico e ataques químicos, comprometendo as funções da máquina, podendo gerar prejuízos irreversíveis ou de alto custo de reparação (7,8). A **Figura 1** apresenta um esquema básico da lubrificação em motores automotivos e a **Figura 2** um virabrequim danificado pelo uso de lubrificante que perdeu suas características originais.



**Figura 1:** Esquema básico da lubrificação em motores automotivos. (Fonte: <<http://www.envenenado.com.br/howwork/lubrificacao/lub.html>>. Acesso em: 17 nov. 2010.)



**Figura 2:** Ranhuras nos colos do virabrequim causadas por lubrificação deficiente. (Fonte: <[http://quatorrodas.abril.com.br/imagem/rep\\_281009\\_motorvw\\_1.jpg](http://quatorrodas.abril.com.br/imagem/rep_281009_motorvw_1.jpg)>. Acesso em: 17 nov. 2010.)

Com a introdução dos carros *flex fuel* no mercado e o preço atrativo do etanol, esse combustível tem sido amplamente consumido. Apesar do amplo uso desse combustível renovável, não há, até o alcance de nosso conhecimento, trabalhos ou normas publicados, visando a quantificação de etanol em óleo lubrificante usado. Já para outros contaminantes como a gasolina (10), óleo diesel (11), água (12) e etileno glicol (13), há métodos normalizados internacionais.

## 2.2. Cromatografia Gasosa com amostragem por *Headspace*

A amostragem por *headspace* é uma técnica excelente e sensível na qual, o analito que é, necessariamente, mais volátil que a matriz, passa para a fase de vapor podendo ser determinado sem a interferência dos demais componentes da amostra (14). A **Figura 3** mostra uma representação esquemática de um *vial* de *headspace* contendo uma amostra composta por um analito volátil e uma matriz não volátil.



**Figura 3:** Representação esquemática de um vial de *headspace* contendo um analito volátil em uma matriz não volátil. (Fonte: <[http://www.labhut.com/images/education/headspace/phases\\_vial.gif](http://www.labhut.com/images/education/headspace/phases_vial.gif)>. Acesso em: 6 ago. 2010.

A principal característica do *headspace* é a possibilidade da determinação de componentes voláteis da amostra a ser estudada de forma direta. Além disso, o *headspace* é muito eficiente, pois possibilita a introdução direta de amostras sem

pré-tratamento no cromatógrafo a gás. Isto torna-se mais crítico diante da possibilidade da contaminação indesejável da coluna cromatográfica por resíduos não-voláteis (14).

Baseada em tais características, a EN 14110 (15) estabelece os procedimentos para a quantificação do teor de metanol em amostras de biodiesel por *headspace*, sem necessidade de preparação prévia das amostras.

Levermore *et. al.* (16) propuseram um método para identificar o momento correto para troca de óleo com base em análises, por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas e amostragem por *headspace*, de óleos lubrificantes de veículos com diferentes quilometragens. Tal método se mostrou viável pois permitiu a identificação de vários componentes de degradação oxidativa presentes na fase de vapor.

### **2.3. Espectroscopia no Infravermelho**

A radiação infravermelha corresponde a uma região do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e microondas. A região entre 14.000 e 4.000  $\text{cm}^{-1}$  é denominada infravermelho próximo (NIR), A situada entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , denomina-se infravermelho médio (Mid-IR) e a região entre 700 e 200  $\text{cm}^{-1}$  é denominada infravermelho distante (FAR).

A espectroscopia no infravermelho mede as energias de transição entre estados vibracionais que ocorrem quando uma molécula absorve energia na região do infravermelho. Os diferentes grupos funcionais e suas ligações têm frequências e intensidades de absorção diferentes no infravermelho (17,18), sendo que estas diferenças fazem com que seja possível quantificar etanol (oxigenado) em óleos lubrificantes (hidrocarbonetos) Além disso, a quantidade de radiação absorvida é diretamente proporcional à concentração, possibilitando seu uso como método quantitativo, como é o caso das normas EN 14078 e NBR 15568 para a determinação do teor de biodiesel no diesel. (17-20).

Os espectros de Mid-IR consistem de várias bandas de absorção que são sensíveis aos estados físicos e químicos de cada constituinte, estas bandas são

características das transições vibracionais das diferentes ligações e diferentes grupos funcionais. Conseqüentemente, o espectro no Mid-IR é altamente característico, e tem sido muito utilizado para identificação estrutural e atualmente para análises quantitativas (17,18).

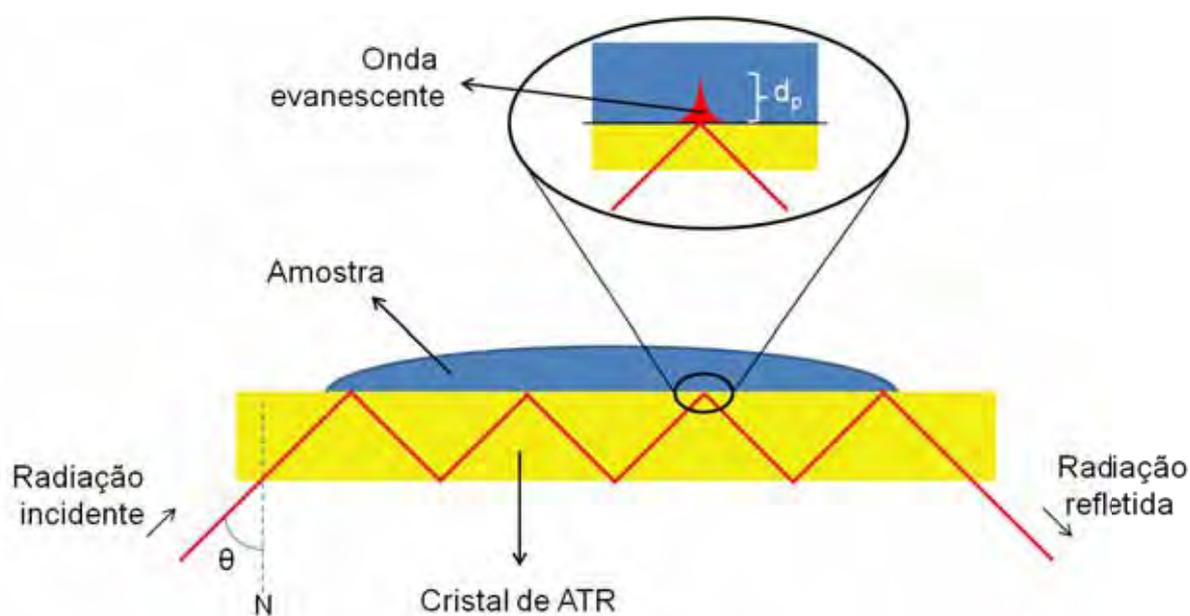
Os primeiros instrumentos de infravermelho eram do tipo dispersivo. Esses instrumentos separavam as freqüências individuais emitidas de uma fonte de infravermelho pelo uso de prismas ou redes de difração, porém esses instrumentos apresentavam problemas incluindo baixa velocidade de varredura, baixa sensibilidade e aquecimento da amostra, entre outros. O método mais moderno em espectroscopia no infravermelho é o Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR – do inglês, *Fourier Transform Infrared*). Este método foi desenvolvido para superar as limitações encontradas nos instrumentos por energia dispersiva, principalmente a lentidão no processo de varredura. A solução encontrada foi o emprego de um dispositivo óptico, denominado interferômetro, que produz um único tipo de sinal contendo todas as freqüências codificadas dentro dele. O sinal pode ser medido muito rapidamente, geralmente na ordem de um segundo e o tempo base de análise, por amostra, é reduzido para alguns poucos segundos. O sinal resultante é chamado de interferograma e contém informações sobre cada freqüência no infravermelho. A técnica matemática conhecida como Transformada de Fourier “decodifica” as freqüências individuais, no computador, e transforma a informação espectral desejada para análise (18).

A técnica de FTIR apresenta algumas vantagens em relação à técnica dispersiva, como a velocidade de aquisição dos espectros devido à simultaneidade na medição das freqüências; maior sensibilidade, decorrente dos detectores empregados serem muito mais sensíveis e apresentarem rendimento óptico muito mais alto; simplicidade mecânica, uma vez que a única parte que se move continuamente é o espelho móvel do interferômetro; e auto calibração, realizada automaticamente (21).

A espectroscopia no infravermelho pode ser realizada por transmissão, por transfletância ou refletância (Refletância Total Atenuada – ATR do inglês, *Attenuated Total Reflectance* ou Refletância Difusa). A ATR se caracteriza pelas reflexões da radiação infravermelha que ocorrem no interior de cristais com alto índice de

refração, interagindo apenas com a região da interface da amostra e o cristal. No processo de reflexão, o feixe penetra alguns micrômetros no meio menos denso (amostra) antes que a reflexão ocorra. A radiação penetrante é chamada onda evanescente. Se o meio menos denso absorve essa onda evanescente, ocorre atenuação do feixe nos comprimentos de onda das bandas de absorção. Esse fenômeno é conhecido como refletância total atenuada (22).

A **Figura 4** mostra um esquema gráfico do princípio do ATR.



**Figura 4:** Representação gráfica do funcionamento do ATR. N é a normal;  $\theta$  é o ângulo de incidência e  $d_p$  (do inglês, *depth of penetration*) é a profundidade de penetração (23,24).

O caminho óptico e a profundidade de penetração dependem do número de reflexões, do índice de refração (I.R.) do cristal e do ângulo de incidência. A **Tabela 1** mostra alguns valores para cristais de dois materiais diferentes. Tais valores podem ser calculados pelas seguintes equações (23):

Profundidade de penetração:

\_\_\_\_\_

(Equação 1)

onde,  $\lambda$  é comprimento de onda da luz incidente,  $\theta$  é o ângulo de incidência,  $n_1$  e  $n_2$  são os índices de refração do cristal e da amostra, respectivamente.

Caminho óptico efetivo calculado:

(Equação 2)

Onde  $N$  é o número de reflexões e  $d_e$  é a penetração efetiva, dada por:

\_\_\_\_\_ (Equação 3)

\_\_\_\_\_ (Equação 4)

\_\_\_\_\_ (Equação 5)

**Tabela 1:** Valores de ângulo de incidência, número de reflexões, profundidade de penetração e caminho óptico efetivo calculado (EPL, do inglês, *effective pathlength*), para cristais de ZnSe e Ge (24).

$\theta$	Reflexões	ZnSe (I.R. = 2,4)		Ge (I.R. = 4)	
		$d_p / \mu\text{m}$	EPL / $\mu\text{m}$	$d_p / \mu\text{m}$	EPL / $\mu\text{m}$
30	21	N.A.	N.A.	1,2	17,68
40	14	4,4	45,64	0,763	4,24
45	12	2,0	12,12	0,664	2,59
50	10	1,5	5,82	0,596	1,62
55	8	1,25	3,11	0,547	0,992
60	7	1,11	1,94	0,510	0,672

No processo de transmissão a energia radiante atravessa à amostra e desta maneira a sensibilidade da técnica se torna muito maior quando comparada com o ATR, porém essa energia pode ser perdida por espalhamento, caso a amostra tenha partículas dispersas em sua composição.

O número de acessórios que podem ser utilizados na espectroscopia de infravermelho é muito grande, podendo variar de acordo com estado físico da amostra e sua composição. Não existe um material universal para acomodar as amostras durante as medições espectroscópicas no infravermelho. Os cristais e janelas (transmissão) utilizados podem ser de Ge, ZnSe, KBr, CaF<sub>2</sub>, NaCl, safira, diamante e quartzo entre outros. Para a escolha do material adequado alguns fatores devem ser considerados como a interação do material com a amostra, a solubilidade relativa em água, compatibilidade do material com o solvente (se necessário), dureza, faixa de transmissão e porcentagem de transmitância, entre outros. Uma escolha equivocada do material pode resultar em distorções das bandas no espectro (18).

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica que vem ganhando espaço nos laboratórios analíticos e em controle de qualidade de processos industriais. Isto ocorre devido ao baixo custo relativo da instrumentação, alta velocidade de aquisição de dados, facilidade de operação, não necessidade de pré-tratamento da amostra (dispensando gasto com reagentes), pequena quantidade de amostra utilizada e alta seletividade, podendo ser usada para determinações qualitativas e quantitativas.

Borin e Poppi (8) utilizaram métodos multivariados, em conjunto com FTIR, para detectar qualitativamente o tipo e a condição de óleos lubrificantes. O procedimento para classificação do tipo do lubrificante (mineral, sintético e semi-sintético) baseou-se na análise de componentes principais (PCA – do inglês, *Principal Component Analysis*). Já a condição foi avaliada por meio de duas cartas de controle: uma carta T<sup>2</sup> usando os componentes principais mais significativos e uma carta Q com os componentes principais não utilizados na primeira carta. A partir destas duas cartas, os autores identificaram amostras de óleo, com base nos parâmetros de viscosidade, que se encontravam fora do padrão normalmente presente em lubrificantes em condições de uso. Borin e Poppi (7) também mostraram que é possível quantificar contaminantes (gasolina, etileno glicol e água) presentes nas amostras de óleo lubrificante através de FTIR e métodos de seleção de variáveis com mínimos quadrados parciais por intervalos (iPLS).

Caneca et. al. (25) usaram espectros obtidos por ATR nas regiões do NIR e do Mid-IR e algoritmos para classificar óleos lubrificantes em diferentes etapas de uso, além disso, utilizaram regressão multivariada nos espectros no Mid-IR para prever o parâmetro de qualidade viscosidade cinemática.

Um método para quantificar metanol e etanol em amostras líquidas por FT-IR na região do Mid-IR foi proposto por Garrigues et. al. (26). Nesse método, os alcoóis (que são volatilizados) são analisados na fase de vapor e as bandas características de cada um são usadas para a quantificação.

## 2.4. Quimiometria

Quimiometria é o campo da química que utiliza ferramentas estatísticas e matemáticas para o planejamento e otimização das condições experimentais e para a extração de informação química relevante de dados químicos multivariados. A diferença entre dados univariados e multivariados é que nos primeiros, a análise dos resultados é feita pela observação do comportamento de uma única variável de cada vez, por exemplo, a concentração de uma espécie de interesse ou uma propriedade físico-química (densidade, viscosidade, ponto de fusão, ponto de ebulição). Nos dados multivariados, é possível analisar mais de uma variável simultaneamente, e assim identificar a correlação entre elas. Este tipo de análise permite um entendimento mais completo e sistematizado dos resultados analíticos (27). Geralmente, suas aplicações enfocam dois temas centrais: a escolha das condições experimentais ótimas para uma investigação, também conhecida como planejamento experimental; e a análise de dados multivariados, de forma a extrair deles o máximo possível de informação química (28).

Até a década de 60, a maioria dos problemas em química analítica era resolvida através de métodos experimentais simples, como titulação, gravimetria, e reações coloridas com reagentes específicos. Um pouco mais tarde foram surgindo inúmeras técnicas instrumentais de análise, que eram realizadas através da utilização de equipamentos mais sofisticados: os métodos espectrais como ressonância magnética nuclear (RMN), infravermelho (IV), infravermelho próximo (NIR), ultravioleta (UV), fluorescência de raios-X (XRF) e as várias técnicas

cromatográficas, além, é claro, dos métodos hifenados, como cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM), cromatografia líquida de alta eficiência com arranjo de diodo UV-Vis (CLAE-UV-Vis) e análise por injeção de fluxo (FIA) com detecção espectrofotométrica e eletroquímica (29,30).

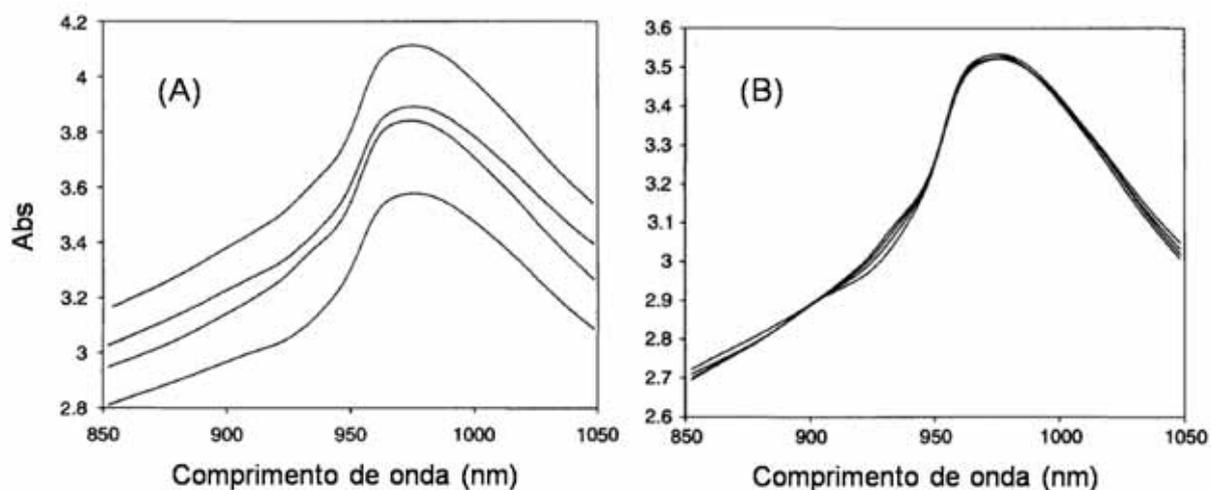
Com o desenvolvimento da instrumentação analítica, e a popularização dos computadores, tornou-se possível obter uma quantidade de dados, até a pouco tempo impensável, num tempo muito reduzido. A velocidade do processo aumentou, permitindo também o aumento da quantidade de dados gerados em um tempo menor, e conseqüentemente, com muito menos trabalho manual (31). Mas os olhos e a mente humana têm suas limitações, e à medida que cresce a quantidade de dados e as correlações entre eles, cresce também a dificuldade de se obter informações importantes e interessantes por simples visualização. Deste modo, a avaliação das variáveis que mais contribuem para se extrair as informações desejadas torna-se uma tarefa cada vez mais árdua. Em geral, a escolha destas variáveis é feita após um minucioso exame individual de cada uma e depende muito da experiência do profissional que está lidando com elas, sendo muitas vezes realizada de maneira intuitiva, portanto muito mais suscetível a erros (32).

O uso de computadores para analisar dados químicos cresceu significativamente nos últimos vinte anos, em parte devido aos recentes avanços em hardware e software. Por outro lado, a aquisição de dados principalmente na área de química analítica, atingiu um ponto bastante sofisticado com o acoplamento de instrumentos aos computadores produzindo uma enorme quantidade de informação, muitas vezes complexa e variada. As características mais interessantes dos instrumentos modernos é o número de variáveis que podem ser medidas em uma única amostra, originando a necessidade de ferramentas novas e mais sofisticadas para tratá-los e extrair informações relevantes. Da necessidade apresentada, surgiu a quimiometria, que é uma área especificamente destinada à análise de dados químicos de natureza multivariada (31,33,34).

## 2.5. Processamentos Prévios nos Dados

Antes de se iniciar qualquer tipo de análise multivariada é necessária uma análise para verificar a necessidade da realização de uma manipulação matemática prévia (pré-processamento) do conjunto de dados para adequação, ou às vezes até mesmo remoção de possíveis fontes de variação. Por exemplo, muitas vezes as variáveis possuem diferentes dimensões e amplitudes e é necessário um tratamento prévio para expressar cada observação em dimensões e amplitudes equivalentes, sem perda de informações (33,35). Existem vários tipos de pré-processamentos que produzem diferentes transformações nos dados. Entre eles, destacam-se, o *Mean Centering*, a Normalização (ou *Autoscale*), os Filtros de Savitzky-Golay, a Correção Multiplicativa de Sinal e a Variação de Padrão Normal.

A Correção Multiplicativa de Sinal (MSC, do inglês *Multiplicative Scatter Correction*) é usada em aplicações onde existem variações multiplicativas entre os perfis de resposta das amostras. O pré-processamento MSC assume que qualquer espectro da amostra pode ser estimado como um múltiplo de um espectro de referência mais um valor aditivo, sendo muitas vezes o espectro de referência considerado como o espectro médio do conjunto de amostras. A maior parte das variações (aditivas e multiplicativas) entre os espectros são removidas (36). A **Figura 5** mostra espectros antes e depois do MSC.



**Figura 5:** Espectros antes (A) e depois (B) do processamento MSC (36).

## 2.6. Regressão por mínimos quadrados parciais – PLS

A calibração, na química analítica, relaciona as respostas do instrumento à concentração da espécie em estudo. O processo de calibração pode ser dividido em duas etapas: a primeira, investiga as características de um método de análise ou instrumento que permita encontrar o melhor modelo para sua atuação entre dois grupos de variáveis, as dependentes e as independentes. Esta etapa é conhecida como de calibração ou treinamento. A segunda etapa é a da previsão, onde um segundo conjunto de medidas (variáveis independentes) é obtido para uma ou mais amostras e, utilizado para prever as concentrações (variáveis dependentes) das referidas amostras. Este conjunto é chamado de conjunto teste ou de previsão (31,37).

Em calibração multivariada, mais de uma resposta instrumental é relacionada com a propriedade de interesse. Esses métodos de calibração possibilitam a análise mesmo na presença de interferentes, desde que esses interferentes estejam presentes nas amostras utilizadas para a construção do modelo de calibração. Isso faz com que os modelos de calibração multivariada sejam uma alternativa quando os métodos univariados não são aplicáveis. Neste tipo de calibração a resposta instrumental e a propriedade de interesse são representadas na forma de matriz de dados.

Essa matriz de dados é então dividida em duas partes: o bloco das variáveis independentes (respostas dos instrumentos analíticos) e o bloco das variáveis dependentes (concentração da espécie). O método PLS estima simultaneamente as componentes principais em ambas as matrizes. O modelo consiste em uma regressão linear que descreve a curva de calibração entre as matrizes, ou seja, no método PLS, durante o cálculo dos *scores* e *loadings*, resultantes das componentes principais, são incluídas informações sobre as variáveis independentes e as variáveis dependentes. Durante a decomposição da matriz de dados, as informações extraídas das variáveis independentes são passadas ao vetor  $\mathbf{y}$  e vice-versa (31).

Nesse processo, é necessário achar o melhor número de variáveis latentes, o que normalmente é feito usando um procedimento chamado validação cruzada, no qual o erro mínimo de previsão é determinado. Nesse procedimento, é definida a quantidade de amostras que serão retiradas a cada passo do processo. Após cada sucessiva retirada destas amostras, as amostras restantes formarão o conjunto de treinamento, o qual constituirá um novo modelo de regressão, que será usado para estimar o valor das amostras retiradas segundo o novo modelo construído. As amostras são retiradas e estimadas até que todas as amostras passem por esse processo e, então, é construída uma série prevista pela validação cruzada, procedendo em seguida o cálculo da média da soma dos quadrados dos erros. Na validação cruzada *leave-one-out*, processo de validação mais comumente empregado, uma amostra é deixada fora uma vez e sua concentração (variável dependente) e a raízes dos erros médios quadráticos de validação cruzada (RMSECV, do inglês *Root Mean Square Error of Cross-Validation*) são calculados por um modelo constituído com as amostras remanescentes, este procedimento é repetido até todas as amostras serem deixadas de fora, pelo menos uma vez. A partir da equação de calibração é feita uma correlação com o método de referência tendo como base o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) e os erros padrões de calibração (RMSEC, do inglês *Root Mean Square Error of Calibration*) e de validação cruzada (RMSECV, do inglês *Root Mean Square Error of Cross-Validation*) (31).

O poder da modelagem é definido pelo cálculo da média da soma dos quadrados dos erros de previsão (PRESS, do inglês *Predicted Residual Error Sum of Squares*) e pela raiz média dos erros padrões de previsão (RMSEP, do inglês *Root Mean Square Error of Prediction*). Resumidamente, o melhor modelo, com o número ótimo de variáveis latentes, é o correspondente ao menor valor de PRESS e RMSEP.

Existem vários artigos na literatura mostrando a empregabilidade de PLS acoplado a várias técnicas analíticas para prever diversos parâmetros e analitos em diferentes matrizes como: determinação de etanol e massa específica da gasolina por PLS e curvas de destilação (38), previsão de vários parâmetros físico-químicos da gasolina por PLS e perfis cromatográficos (39), determinação de metanol e etanol em gasolina por PLS e NIR (40), determinação de etanol em bebidas alcoólica por

NIR e Raman acoplados com PLS (41) e determinação do teor de água em etanol por NIR e PLS (42).

## **2.7. Validação através de figuras de mérito**

A validação, segundo o vocabulário internacional de metrologia (43), é a verificação na qual os requisitos especificados são adequados para um uso pretendido. O processo de validação deve ser realizado sempre que um procedimento analítico é desenvolvido (44) ou uma norma ou método já validado são modificados. Novos métodos analíticos podem ser validados de diferentes formas, inclusive por comparação com uma norma ou um método já validado.

Entretanto, quando não há um método para se comparar, a validação pode ser conduzida através da determinação de parâmetros conhecidos como figuras de mérito. Dependendo de onde o método será aplicado ou do seu propósito, o número de figuras de mérito ou nível que deve ser atingido em cada uma delas pode variar (44,45).

## **2.8. Figuras de mérito (métodos de ordem zero ou univariados)**

As principais figuras de mérito são: exatidão, precisão, sensibilidade, seletividade, linearidade, razão sinal/ruído (S/R), limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), robustez, intervalos de confiança, extensão da faixa de trabalho ou faixa linear dinâmica. Esses parâmetros podem variar dependendo de onde o método será aplicado, do seu propósito e ou do órgão de fiscalização a que estará sujeito (46).

Segue uma breve descrição de cada uma delas com base em documentos, guias e trabalhos científicos.

Exatidão: grau de concordância entre um valor medido e um valor verdadeiro de um mensurando (43). Materiais de referência, comparação de métodos, ensaios de recuperação e adição de padrão são os processos mais utilizados para avaliar a exatidão.

Precisão: grau de concordância entre indicações ou valores medidos, obtidos por medições repetidas, no mesmo objeto ou em objetos similares, sob condições especificadas (43). Pode ser calculada por uma estimativa do desvio padrão absoluto, através do intervalo de confiança da média ou por meio da estimativa do desvio padrão relativo (RSD), também conhecido como coeficiente de variação (CV). Em geral, a precisão pode ser obtida nos níveis de repetibilidade, precisão intermediária e reprodutibilidade (46).

Sensibilidade: quociente entre a variação de uma indicação de um sistema de medição e a variação correspondente do valor da grandeza medida (43). Geralmente é feita uma regressão pelo método de mínimos quadrados, admitindo a concentração como função das medidas instrumentais (calibração inversa) ou entre os valores instrumentais em função da concentração (calibração clássica). A sensibilidade, na calibração inversa, é determinada pelo inverso do coeficiente angular, já na calibração clássica é determinada através do próprio coeficiente angular da curva analítica (46).

Sensibilidade analítica: indica a menor diferença de concentração que pode ser distinguida na faixa linear dinâmica do modelo univariado. É a razão entre a sensibilidade e o ruído instrumental (46).

Seletividade: “propriedade de um sistema de medição, utilizado com um procedimento de medição especificado, segundo a qual o sistema fornece valores medidos para um ou vários mensurandos, de tal forma que os valores dos mensurandos sejam independentes uns dos outros ou de outras grandezas associadas ao fenômeno, corpo ou substância em estudo”. Na calibração univariada, a seletividade pode ser obtida comparando-se a matriz isenta da substância de interesse e a matriz adicionada desta substância, através da avaliação com detectores seletivos, método de adição padrão e análise por outras técnicas (46).

Linearidade: corresponde à capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância de interesse, dentro de um determinado intervalo de concentrações (47). Normalmente a linearidade pode ser inferida pela observação de parâmetros como o coeficiente de regressão “b”, o intercepto “a” e o coeficiente de correlação “R” (46).

Razão sinal/ruído: é definida pela razão do sinal analítico da propriedade de interesse e o sinal do ruído instrumental, que é estimado pela flutuação do sinal do branco (46).

LD: equivale à menor concentração da substância de interesse que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada (46-48). Essa figura pode ser calculada de três maneiras diferentes: método visual, método relação sinal-ruído, método baseado em parâmetros da curva analítica (46,47).

LQ: representa a menor concentração da substância de interesse que pode ser medida com uma incerteza máxima de 10%. O LQ, assim como o LD, pode ser calculado através dos métodos visual, da relação sinal-ruído ou baseado em parâmetros da curva analítica (46).

Robustez: é uma medida da suscetibilidade do método frente a pequenas variações de determinados fatores a que o método pode estar sujeito como, por exemplo, temperatura, umidade, analista, etc (46). Quanto maior for a robustez de um método, maior será a confiança desse relacionamento à sua precisão (49). O método é dito robusto quando não é afetado por essas pequenas variações (46).

Intervalo de abrangência: “intervalo, baseado na informação disponível, que contém o conjunto de valores verdadeiros de um mensurando, com uma probabilidade determinada” (43). Um intervalo de abrangência pode ser deduzido de uma incerteza de medição expandida (43). Em calibração univariada é caracterizado pela incerteza nos valores de  $y$  na calibração (46).

Intervalo de medição (outros termos são: “faixa de medição”, “faixa de operação” e “faixa de trabalho”): “conjunto de valores de grandezas do mesmo tipo que pode ser medido por um dado instrumento de medição ou sistema de medição com incerteza instrumental especificada, sob condições determinadas” (43).

## **2.9. Cálculo das figuras de mérito em calibração multivariada**

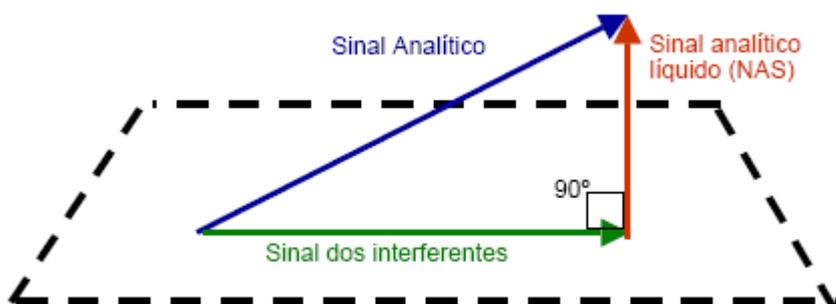
O cálculo de algumas figuras de mérito em modelos de calibração multivariada como, por exemplo, exatidão, precisão, robustez, ajuste e bias não

apresentam maiores dificuldades e são estimados de maneira bastante similar aos métodos de calibração univariada. Entretanto, essa similaridade não é observada para a estimativa de parâmetros como linearidade, sensibilidade, razão sinal/ruído, seletividade e intervalos de abrangência ou incerteza (46). Apenas cálculos para modelos de primeira ordem serão descritos nesta revisão.

### 2.9.1. Sinal analítico líquido – NAS

O sinal analítico líquido (NAS, do inglês *Net Analyte Signal*) é a fração do sinal analítico que é ortogonal ao sinal dos demais compostos presentes na amostra e é de extrema importância na determinação de algumas figuras de mérito para calibrações multivariadas. Os cálculos de seletividade e razão sinal/ruído requerem o cálculo do NAS do analito de interesse. Para métodos de calibração de primeira ordem (como o PLS) obtém-se um vetor de NAS que pode ser representado em sua forma escalar sem perda de informação (46).

O método para o cálculo do NAS para modelos multivariados de calibração inversa foi proposto por Lorber (46,50). O NAS é definido, para uma propriedade de interesse  $k$ , como sendo a parte do sinal analítico que é ortogonal às contribuições de possíveis interferentes presentes na amostra. Sua propriedade de ortogonalidade pode ser observada pela representação geométrica da **Figura 6**:



**Figura 6.** Representação geométrica da propriedade de ortogonalidade do NAS. [Fonte: (51)]

O método proposto por Lorber foi corrigido por Ferre, Brown e Rius para possibilitar o cálculo exato do NAS para modelos de calibração construídos a partir dos métodos de regressão baseados no PLS e PCR (46). O cálculo do NAS é explicado e aplicado em trabalhos da literatura (46,50-56). Resumidamente, o cálculo do NAS se dá por operações e propriedades de matrizes para obtenção de uma matriz livre da propriedade de interesse (matriz de interferentes) e a partir desta matriz, calcula-se o vetor NAS, que é ortogonal à matriz de interferentes. É possível então, obter uma representação escalar sem perda da informação, já que o vetor NAS é livre de interferentes.

Com o valor escalar obtido é possível construir uma nova forma de calibração multivariada, em que o modelo pode ser representado em uma forma pseudo-univariada. A representação univariada de um modelo de calibração multivariada possibilita avaliar a porção do sinal que eficientemente participa do modelo (46,52-56).

### 2.9.2. Exatidão

O valor da raiz quadrada do erro médio quadrático de previsão (RMSEP) pode ser referido como uma estimativa da exatidão em trabalhos com calibração multivariada (46).

### 2.9.3. Precisão

Assim como em calibração univariada, pode ser expressa em diferentes níveis (46):

Repetibilidade: segundo a norma ASTM E1655-05 (45), são necessárias no mínimo três amostras em concentrações diferentes cobrindo a faixa útil do modelo de calibração e seis replicatas para cada nível de concentração. Então a precisão é calculada:

$$\frac{\quad}{\quad} \quad \text{(Equação 6)}$$

onde,  $n$  representa o número de amostras e  $m$  o número de replicatas.

Precisão intermediária: a extensão em que a precisão intermediária deve ser determinada depende das circunstâncias em que o método será aplicado.

Reprodutibilidade: é tida com base em estudos interlaboratoriais.

#### 2.9.4. Sensibilidade

Para modelos de calibração multivariada, como PLS, pode ser determinada como (46):

$$\quad \quad \quad \text{(Equação 7)}$$

onde,  $\hat{\beta}$  é o vetor dos coeficientes de regressão estimados pelo modelo PLS.

#### 2.9.5. Sensibilidade Analítica

A sensibilidade analítica ( $\gamma$ ), não é abordada em normas ou guias de validação. No entanto, esse parâmetro apresenta a sensibilidade do método em termos da unidade de concentração que é utilizada, sendo definida como a razão entre a sensibilidade e o desvio padrão do sinal de referência ( $\delta x$ ) (46).

————— (Equação 8)

onde,  $\delta x$  é o desvio padrão do sinal de referência estimado através do desvio padrão do valor de NAS para 15 espectros do sinal de referência.

O inverso desse parâmetro, ou seja,  $\gamma^{-1}$ , permite estabelecer a menor diferença de concentração entre amostras, que pode ser distinguida pelo método (46).

#### 2.9.6. Seletividade

É a medida do grau de sobreposição entre o sinal da propriedade de interesse e os interferentes presentes na amostra, indicando também, a parte do sinal que é perdida por essa sobreposição. Para modelos de calibração multivariada, a seletividade para a propriedade "k",  $S_k$ , é definida como (46):

————— (Equação 9)

onde,  $S_k$  é o valor escalar do sinal analítico líquido para a amostra "i" e  $R_i$  representa o vetor de respostas instrumental para a amostra "i".

#### 2.9.7. Linearidade

A avaliação desta figura de mérito é problemática em calibração multivariada utilizando PLS ou PCR, uma vez que as variáveis são decompostas pelos componentes principais. Assim, uma medida quantitativa para a linearidade não corresponderia a uma tarefa simples, ou mesmo possível. Qualitativamente, os gráficos dos resíduos e de *scores* contra os valores de referência para as amostras

de calibração e validação podem indicar se os dados seguem um comportamento linear onde espera-se que a distribuição dos resíduos for aleatória e a dos scores linear (46).

#### 2.9.8. Ajuste

O ajuste para um modelo não consiste em uma figura de mérito abordada com freqüência em guias e normas oficiais. Este parâmetro pode ser estimado a partir da correlação entre os valores previstos pelo modelo e os valores de referência, para a propriedade de interesse. Isso é feito através da reta que melhor se ajusta aos valores de referência e os valores estimados pelo modelo, para as amostras de calibração. Quando o escalar “NAS” é determinado, é possível também determinar o ajuste do modelo através da melhor reta que se ajusta à curva do “NAS” contra a concentração, para as amostras de calibração (46).

#### 2.9.9. Razão sinal/ruído

Em calibração multivariada, esta razão indica o quanto da intensidade do NAS da propriedade de interesse é maior do que o desvio padrão do sinal de referência (46):

$$\text{---} \quad \text{(Equação 10)}$$

Onde,  $\bar{x}_i$  é o valor escalar do sinal analítico líquido para a amostra “i” e  $\delta x$  é o desvio padrão do sinal de referência.

#### 2.9.10. Robustez

A robustez em calibração multivariada, consiste em testar o desempenho do modelo de calibração multivariada frente a alguns tipos de variações e averiguar se estas são ou não significativas (46).

#### 2.9.11. Intervalo de medição

É estabelecido determinando a propriedade de interesse em diferentes valores, em um intervalo maior da que se pretende aplicar o método. Através dos resultados obtidos, determina-se a faixa de concentração na qual os resultados apresentam um nível aceitável de incerteza para o método empregado (46).

#### 2.9.12. Limite de Detecção e Quantificação

O limite de detecção (LD) expressa a menor quantidade da espécie de interesse que pode ser detectada e o limite de quantificação (LQ) indica o menor valor que pode ser determinada quantitativamente. Os LD e LQ na calibração multivariada podem ser calculados por (46):

$$\text{---} \quad \text{(Equação 11)}$$

$$\text{---} \quad \text{(Equação 12)}$$

onde,  $\delta x$  é o desvio padrão do sinal de referência,  $b_k$  é o vetor dos coeficientes de regressão do modelo PLS para a espécie "k",.

### 2.9.13. Teste para erros sistemáticos (Bias)

Segundo a IUPAC, erros sistemáticos são calculados pela diferença entre a média da população e o valor verdadeiro e são todas as componentes de erro que não são aleatórias (46,57). A norma ASTM E1655-05 (45) sugere um teste-t para avaliar se o "bias" é significativo. O "bias" médio pode ser calculado como:

$$- \quad \text{(Equação 13)}$$

onde,  $n$  corresponde ao número de amostras do conjunto de validação externa do conjunto de previsão.

Então, o desvio padrão dos erros de validação (SDV, do inglês *Standard Deviation of Validation*) é obtido por (45):

$$\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-1} \quad \text{(Equação 14)}$$

Por fim, calcula-se  $t$  (45):

$$\frac{\bar{y} - \mu}{\frac{SDV}{\sqrt{n}}} \quad \text{(Equação 15)}$$

Se o valor de  $t_{bias}$  apresentar resultado maior do que o valor de  $t$  crítico para  $n-1$  graus de liberdade, onde  $n$  é o número de amostras da validação, com 95% de

confiança, então, o erro sistemático incluído no modelo pode ser considerado insignificante e desprezado.

### 3. OBJETIVOS

O objetivo geral consiste no desenvolvimento de um método analítico, de baixo custo relativo, para análise quantitativa do teor de etanol em amostras de óleo lubrificante usado de motores ciclo Otto.

Este objetivo geral, acima enunciado, pode ser descrito nos seguintes objetivos mais detalhados:

- Desenvolver procedimento adequado de preparação e tratamento das amostras.
- Desenvolver método analítico para análise do teor de etanol em amostras de óleo lubrificante usado de motores ciclo Otto.
- Quantificar o teor de etanol em amostras de óleo lubrificante usado sob diferentes condições, a partir do método analítico desenvolvido.
- Validar o método proposto através de figuras de mérito.

#### 4. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Cromatografia gasosa: As análises cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo a gás Shimadzu GC 2010 equipado com auto-injetor AOC 5000 e com amostrador automático para *Headspace*. O software GC Solution foi utilizado para controle do equipamento e tratamento dos dados. Foi utilizada coluna capilar de sílica fundida, com fase estacionária 100% dimetilpolisiloxano e dimensões 30 m x 0,32 mm x 3,00 µm, modelo RTX-1 da marca Restek.

Espectroscopia no infravermelho: Para obter os perfis espectrais das amostras foi utilizado um espectrômetro de infravermelho médio e próximo com transformada de Fourier modelo Nicolet 6700 Mid-IR/NIR. O dispositivo amostrador do equipamento foi configurado para análises de amostras líquidas por Refletância Total Atenuada, modelo Smart ARK, com cristais de ZnSe com ângulos de incidência de 45° e 60°. O sistema de aquisição e manipulação de dados foi realizado via software Analytical OMNIC Professional 7, enquanto os tratamentos matemáticos dos espectros foram realizado via Software TQ Analyst, Matlab 7.5 e PLS\_Toolbox 4.2.1.

Preparo das amostras: Para homogeneização das amostras foi utilizado um agitador de tubos modelo AP 56 da marca Phoenix.

Titulação Coulométrica: Na determinação dos teores de água foram utilizados Tituladores Coulométricos automáticos de Karl Fischer, modelo 831 da marca Metrohm.

Planejamento experimental: Os cálculos foram realizados através do *software* Minitab 13.0.

##### 4.1. Reagentes e soluções

- Etanol absoluto (99,90%), da marca MERCK, lote: K40330883;
- Heptano grau espectroscópico (99,0%), da marca Mallinckrodt Chemicals, lote: H39E43;

- Solução anódica para titulação coulométrica de Karl Fischer HYDRANAL<sup>®</sup>-Coulomat AG, da marca Fluka, lote: 9006B;
- Solução catódica para titulação coulométrica de Karl Fischer HYDRANAL<sup>®</sup>-Coulomat AG, da marca FLUKA, lote: SZE9098H;
- Cloreto de sódio (mínimo 99%) P.A. ACS, da marca VETEC, lote: 1007161.

#### **4.2. Amostras**

Amostras de óleo lubrificante usado, provenientes de testes de motores realizados por fabricante de automóveis, dentre os mais vendidos no país (natureza sigilosa) e amostra do mesmo óleo lubrificante novo (produzido a partir de óleo lubrificante básico sintético; grau de viscosidade: SAE 5W40; nível de desempenho: API SL) foram disponibilizadas pelo Cempeqç – Centro de Monitoramento e Pesquisa da Qualidade de Combustíveis, Biocombustíveis, Petróleo e Derivados.

### **5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

#### **5.1. Técnicas utilizadas**

Duas técnicas foram utilizadas para a quantificação do teor de etanol nas amostras de óleo lubrificante: Cromatografia gasosa com amostragem por *Headspace* e FT-IR/ATR. Foi, também, avaliada a possibilidade das amostras serem analisadas por cromatografia gasosa por injeção direta das amostras. Para a quantificação do teor de água foi utilizada a técnica de titulação coulométrica com reagente de Karl Fischer.

## 5.2. Análise cromatográfica com amostragem por *Headspace*

Foram transferidos 2 mL de cada uma das amostras para *vials* de *Headspace* com capacidade para 20 mL. Os *vials* foram imediatamente fechados e analisados nas seguintes condições:

- Razão de *Split*: 1:50;
- Temperatura do Injetor e Detector: 150 °C;
- Temperatura da Coluna: 50 °C;
- Gás de Arraste: Hélio;
- Velocidade Linear do Gás de Arraste: 50 cm/s;
- Volume de injeção: 500 µL.
- As condições abaixo foram utilizadas para o amostrador *Headspace*:
- Temperatura de Equilíbrio: 80 °C;
- Tempo de Equilíbrio: 45 min;
- Volume de Amostragem: 500 µL.

## 5.3. Análise por infravermelho

Os espectros foram coletados por FTIR com leitura por ATR, com número de scans fixado em 32 e a resolução em 4 cm<sup>-1</sup>. As amostras foram previamente homogeneizadas em agitador por 2 minutos com posterior retirada das alíquotas de aproximadamente 1 mL (volume suficiente para cobrir o cristal) para análise.

#### 5.4. Medida do teor de água

As determinações do teor de água das amostras foram realizadas segundo a norma ASTM D 6304 (58) em Tituladores Coulométricos de Karl Fischer 831 da Metrohm.

#### 5.5. Preparo da solução salina

Para preparar a solução salina foram tomados 100 g de cloreto de sódio, a massa do sal foi transferida para um balão volumétrico de 1 L que foi completado com água destilada até o menisco.

#### 5.6. Análise quimiométrica - PLS

As análises quimiométricas foram realizadas via Software TQ Analyst 8.0.1.30, da Thermo Scientific, além do Matlab 7.5, da The Mathworks e PLS\_Toolbox 4.2.1, da Eigenvector Research.

### 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras de óleo lubrificante usado, quando agitadas, tinham um aspecto de emulsão. A indústria automobilística que nos procurou, informou-nos que havia presença de água e etanol nas amostras e desejava saber os teores desses contaminantes do óleo.

#### 6.1. Quantificação do teor de água nas amostras

Todos os ensaios foram feitos em duplicata e todos os desvios (repetibilidade) ficaram dentro do estabelecido na norma ( $0.03813 x^{0.6}$  (% em massa), onde  $x$  é a média de medidas em duplicata). Os resultados obtidos são mostrados na **Tabela 2**.

**Tabela 2:** Teores de água obtidos por titulação coulométrica (Karl Fisher) para cada amostra.

Amostra	Teor de água /%	Amostra	Teor de água /%	Amostra	Teor de água /%
OL01	1,24	OL21	4,82	OL41	3,52
OL02	2,22	OL22	3,27	OL42	0,04
OL03	3,43	OL23	0,17	OL43	1,56
OL04	0,18	OL24	1,34	OL44	2,27
OL05	1,34	OL25	2,28	OL45	5,89
OL06	2,17	OL26	4,02	OL46	0,05
OL07	0,16	OL27	0,13	OL47	1,34
OL08	3,71	OL28	1,93	OL48	2,46
OL09	0,18	OL29	2,61	OL49	1,07
OL10	2,73	OL30	0,10	OL50	2,03
OL11	0,10	OL31	1,29	OL51	3,83
OL12	1,20	OL32	1,51	OL52	0,08
OL13	2,49	OL33	2,91	OL53	1,36
OL14	0,17	OL34	0,16	OL54	2,24
OL15	1,33	OL35	1,32	OL55	3,61
OL16	2,39	OL36	2,22	OL56	0,04
OL17	1,52	OL37	3,56	OL57	2,63
OL18	3,23	OL38	0,08	OL58	2,13
OL19	3,53	OL39	1,16	OL59	2,28
OL20	1,30	OL40	1,61	OL60	4,54

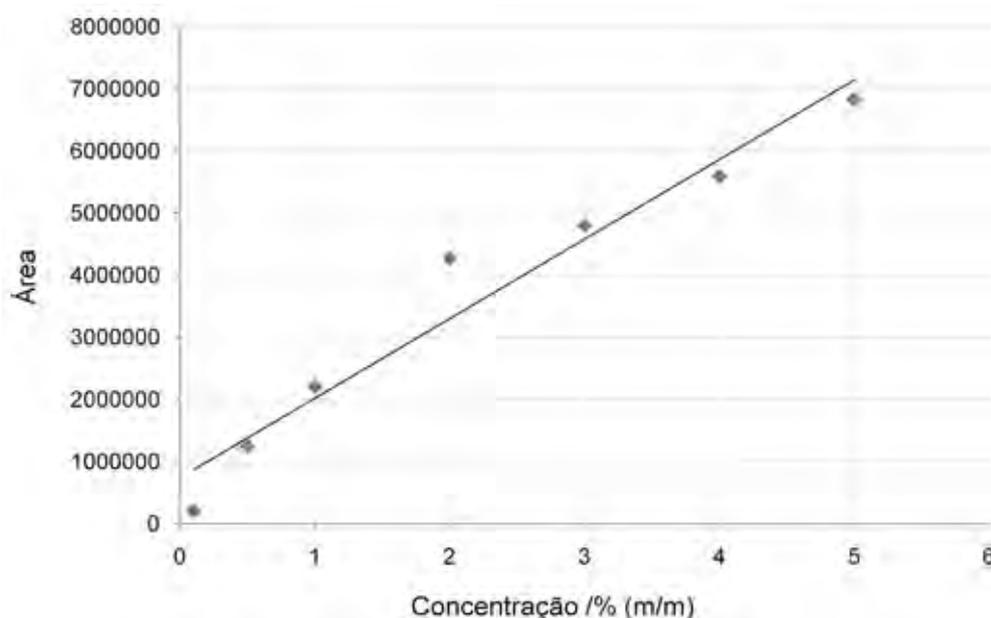
## 6.2. Técnica de cromatografia gasosa com injeção direta

Foi avaliada a possibilidade de injeção direta das amostras. Para tanto foi necessária a diluição das mesmas, pois apresentaram viscosidade elevada. Entretanto, ao ser adicionado um solvente orgânico (heptano) e passado algum tempo, foi notada a formação de mais de uma fase no *vial*, pois a presença de água nas amostras fazia com que ocorresse separação das fases. Para tentar contornar esse problema, foi testado outro solvente, o tetrahydrofurano (THF), que também se mostrou ineficaz. O único experimento de diluição que apresentou resultados positivos foi o realizado com uma mistura de metanol e clorofórmio, porém a utilização de solventes halogenados em cromatografia gasosa com detector por ionização de chama não é recomendada, pois durante a queima destes solventes ocorre formação de ácido (neste caso o HCl), o qual ataca a estrutura metálica do detector.

Os fatos supracitados indicavam a necessidade de tratamento da amostra, e, deste modo, a amostragem por *headspace* foi avaliada como alternativa à técnica de injeção direta, por não exigir, em princípio, pré-tratamento.

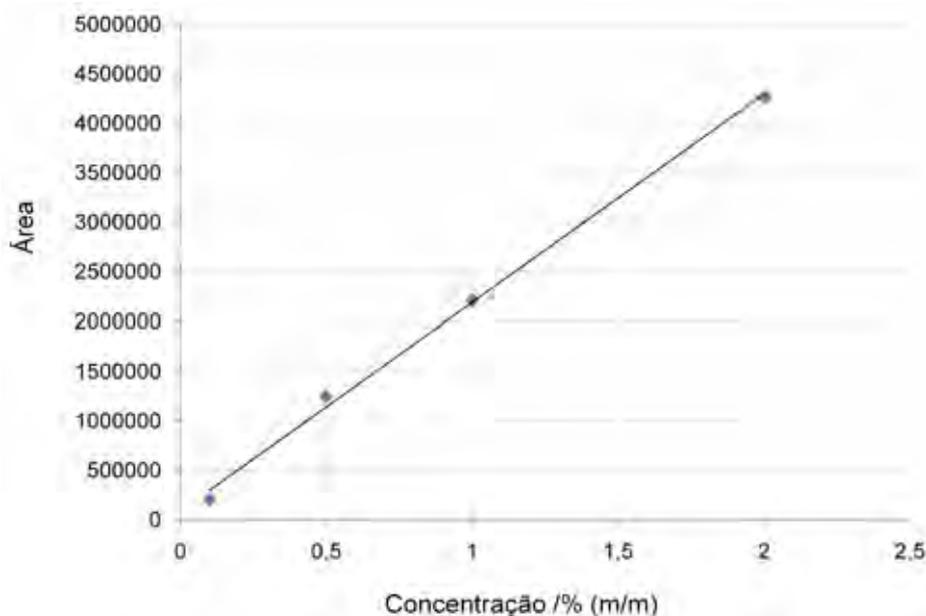
### 6.3. Técnica de cromatografia gasosa com amostragem por *headspace*

Como nosso laboratório já tinha experiência na quantificação de metanol e etanol em biodiesel por cromatografia gasosa com amostragem por *headspace* utilizando um método normalizado (EN 14110), decidimos avaliar a aplicabilidade dessa técnica analítica para quantificar o teor de etanol nas amostras de óleo lubrificante usado. Para tanto, foi construída a curva analítica, a partir de padrões preparados com etanol e óleo lubrificante novo, num intervalo de concentrações de 0,5 % a 5,0 % m/m. A **Figura 7** mostra a curva analítica obtida para o método cromatográfico proposto. Todas as medidas foram realizadas em triplicata.



**Figura 7.** Curva analítica, para o método de cromatografia gasosa com amostragem por *Headspace* (faixa de 0,5 % a 5,0 % de etanol em óleo lubrificante novo).

A curva analítica apresentou um coeficiente de correlação de 0,95352. Pela observação da **Figura 7** é possível observar que a curva não segue uma relação linear para toda a faixa de concentrações. Em face disso, uma segunda curva analítica, com uma faixa menor de concentrações (0,5 % a 2,0 % m/m), foi construída (**Figura 8**), a partir dos mesmos padrões utilizados para construir a curva analítica da **Figura 7**.



**Figura 8.** Curva analítica para o método de cromatografia gasosa com amostragem por *Headspace* (faixa de 0,5 % a 2,0 % de etanol em óleo lubrificante novo).

O coeficiente de correlação para a segunda curva (**Figura 8**) foi de 0,99768, e nela é possível observar a melhor relação linear existente. A fim de estudar a interferência da presença de água no ensaio, foram preparadas 3 amostras com mesma concentração de etanol e diferentes concentrações de água (**Tabela 3**), que foram analisadas e quantificadas pela curva analítica mostrada na **Figura 8**.

**Tabela 3.** Concentrações de referência de etanol e de água das amostras preparadas e concentração de etanol obtida pela quantificação com a curva analítica da Figura 8 pelo método de cromatografia gasosa com amostragem por *headspace*.

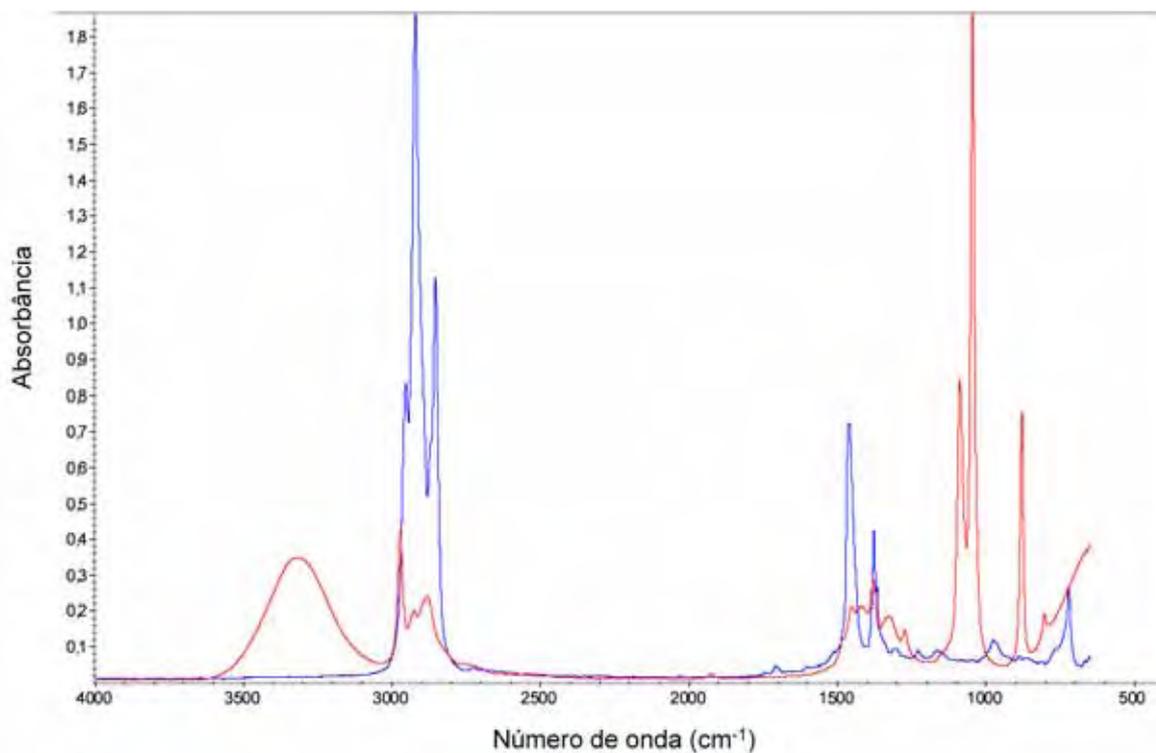
<b>Amostra</b>	<b>Concentração de etanol /%</b>	<b>Concentração de água /%</b>	<b>Quantificação etanol /%</b>
1E1A	1,00	1,00	0,99
1E3A	1,00	3,00	0,32
1E5A	1,00	5,00	0,17

Observando os resultados da **Tabela 3** é possível afirmar que a quantificação de etanol pelo método cromatográfico com amostragem por *Headspace* é dependente das concentrações de água nas amostras. Isso se deve ao fato de a composição do vapor ser dependente das frações molares dos componentes na fase líquida, ou seja, quanto maior a fração molar da água na fase líquida, maior será a fração molar na fase de vapor e, portanto menor será a fração molar do etanol na fase de vapor. Devido a estas limitações físico-químicas, foi iniciada a avaliação da quantificação pela técnica de FT-IR.

#### **6.4. Técnica de Infravermelho com leitura por ATR**

Como a técnica cromatográfica mostrou-se ineficiente para a quantificação dos teores de etanol nas amostras, foi procedida a avaliação da técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), com a utilização do acessório de refletância total atenuada (ATR), inicialmente utilizando um cristal de ZnSe com um ângulo de incidência de 60°.

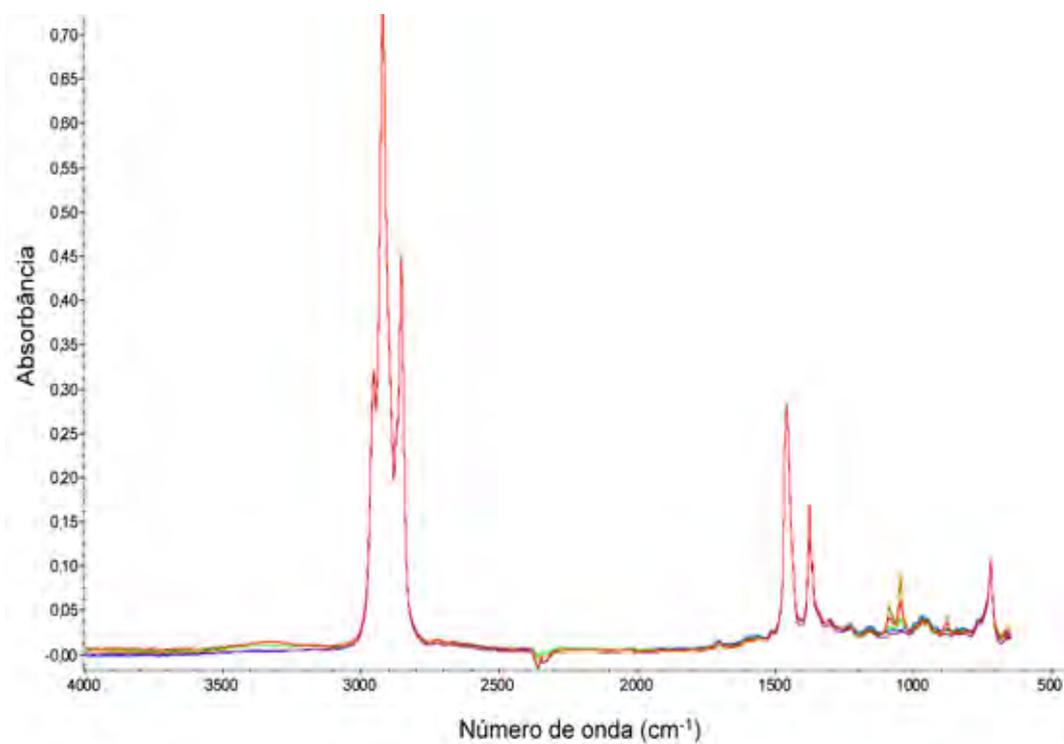
Para selecionar a melhor região do espectro adequada à quantificação do teor de etanol em óleo lubrificante, primeiramente foram obtidos espectros separados do etanol e do óleo lubrificante novo puros, que foram sobrepostos e analisados visualmente (**Figura 9**).



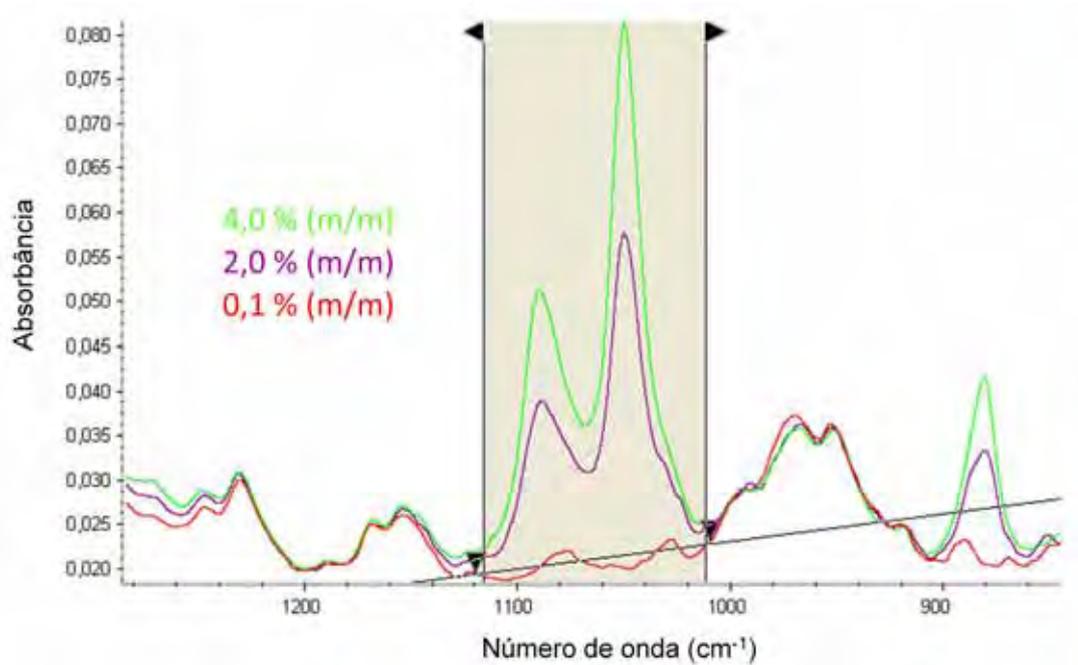
**Figura 9:** Espectros do etanol (vermelho) e do óleo lubrificante novo (azul).

Comparando os dois espectros foi possível observar duas bandas com altos valores de absorvância, uma entre  $2800\text{ cm}^{-1}$  e  $3000\text{ cm}^{-1}$ , no espectro de óleo lubrificante (solvente), que foram atribuídas ao estiramento da ligação C-H e outra entre  $1000\text{ cm}^{-1}$  e  $1150\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas ao estiramento da ligação C-O. A banda referente ao estiramento da ligação C-O foi utilizada para a quantificação, pois corresponde ao etanol (soluto) e não está presente no espectro de óleo lubrificante puro.

Objetivando verificar a validade da escolha, foram preparados seis padrões com concentrações de 0,1 % a 4,0 % (m/m) a partir da adição de etanol ao óleo lubrificante novo, os quais foram devidamente homogeneizados. Em seguida foram obtidos os espectros em triplicata desses padrões (**Figura 10**). Foi observada a proporcionalidade entre a concentração e o valor de absorvância. Então, foi construído um modelo PLS (Mod1), utilizando os dezoito espectros e as variáveis selecionadas (região entre  $1010\text{ cm}^{-1}$  e  $1120\text{ cm}^{-1}$  do espectro, correspondente ao estiramento da ligação C-O, mostrada na **Figura 11**). Os espectros receberam pré-tratamento matemático MSC.



**Figura 10:** Espectros dos padrões obtidos a partir da adição de etanol em óleo lubrificante novo.



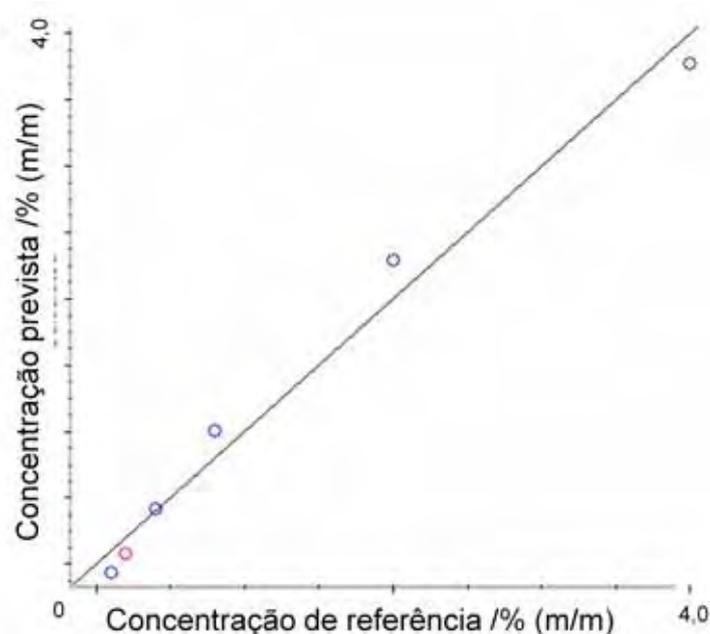
**Figura 11:** Região dos espectros selecionada para gerar o modelo de regressão multivariado, PLS.

O modelo PLS foi conduzido, para avaliar a possibilidade de elaboração de um modelo de regressão linear que correlacionasse as variáveis independentes (dados espectroscópicos) com as variáveis dependentes (concentração de etanol). O PLS foi primeiramente conduzido no conjunto de calibração para avaliar a possibilidade de encontrar os melhores coeficientes de correlação entre os modelos constituídos das variáveis dependentes (concentração de etanol) e independentes (intensidades espectroscópicas). Além disso, no conjunto de calibração foi aplicado o processo de validação cruzada *leave-one-out*, que consiste em retirar uma amostra de casa vez do modelo, recalculá-lo e encontrar o erro para cada uma das amostras. O poder da modelagem PLS foi avaliado através do ajuste do modelo ( $R^2$ ) e pelo cálculo da média da soma dos quadrados dos erros de calibração (RMSEC), validação cruzada (RMSECV), apresentados na **Tabela 4**. Nenhum pré-processamento foi utilizado.

**Tabela 4:** Número de variáveis latentes (VL), erros padrões de calibração (RMSEC), de validação cruzada (RMSECV) e soma dos quadrados dos erros de previsão (PRESS) obtidos para os modelos de regressões PLS da banda espectroscópica selecionada na previsão dos teores de etanol.

VL	RMSEC	RMSECV	PRESS	$R^2$
1	0,190	0,415	0,66316	0,99052

A **Figura 12** mostra um gráfico relacionando os valores de concentração prevista pelo modelo e os valores de referência, ilustrando o ajuste do modelo.



**Figura 12.** Valores das concentrações previstas pelo modelo (mod1) versus concentrações de referência.

Foram obtidos os espectros das amostras de óleo lubrificante usado e a partir do modelo quimiométrico foram quantificados os teores de etanol das mesmas. Os resultados de medidas em triplicata foram repetitivos. No entanto, ao se realizar o teste de recuperação, adicionando uma quantidade conhecida de analito (50% e 100% do teor inicial) às amostras, foi observado que essa técnica, aplicada diretamente nas amostras sem tratamento, também não era adequada (**Tabela 5**), pois a técnica de leitura de amostras por ATR permite que o feixe de radiação de infravermelho penetre muito pouco na amostra, fazendo com que a varredura tenha um raio de ação praticamente limitado à interface entre o cristal e a amostra.

**Tabela 5.** Teores de etanol das amostras puras e após adição de 50 e 100% dos teores iniciais quantificados pelas técnicas de Infravermelho e PLS (mod1).

Amostra	Teor de etanol /%	Teor de etanol + 50% /%	Teor de etanol + 100% /%
1	1,0	1,0	1,1
2	1,8	0,9	1,0

Como as amostras enviadas pela montadora são constituídas de óleo lubrificante usado contaminado com água e etanol, mesmo agitando-as vigorosamente, a interface pode não representar de maneira efetiva a totalidade da amostra depositada sobre a janela de ATR devido à falta de homogeneidade das amostras.

Observando os resultados obtidos dessas avaliações prévias, decidimos avaliar alguns processos de pré-tratamento das amostras.

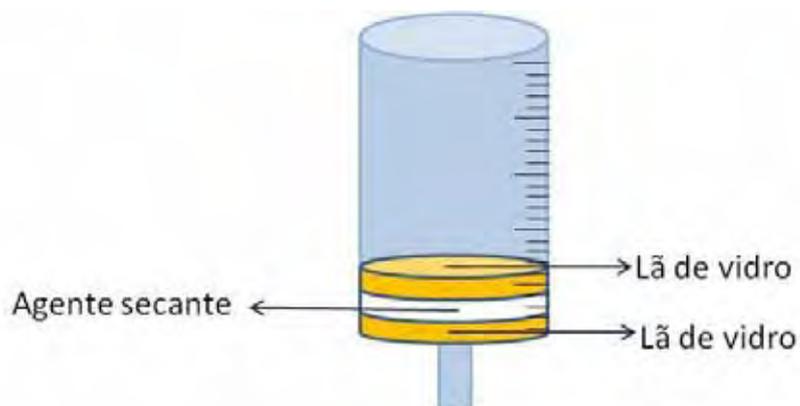
### 6.5. Pré-tratamento das amostras

Considerando que as tentativas de determinação direta do teor de álcool no óleo foram ineficazes, tanto por cromatografia gasosa com amostragem por *headspace* quanto por infravermelho e PLS (mod1), algumas etapas de tratamento da amostra foram seguidas para solucionar o problema.

#### 6.5.1. Secagem das amostras

Foi constatada a influência da água nos resultados obtidos pelo método cromatográfico. A fim de neutralizar e avaliar tal influência, foi feita a secagem de amostras preparadas com concentrações de etanol e de água conhecidas para posterior análise das mesmas por essa técnica.

Para a secagem das amostras foram construídos sistemas com o auxílio de um corpo de seringas comerciais de 20 mL onde foi colocada uma porção de agente secante de baixo custo (sulfato de sódio) entre duas camadas de lã de vidro conforme pode ser visto na **Figura 13**.



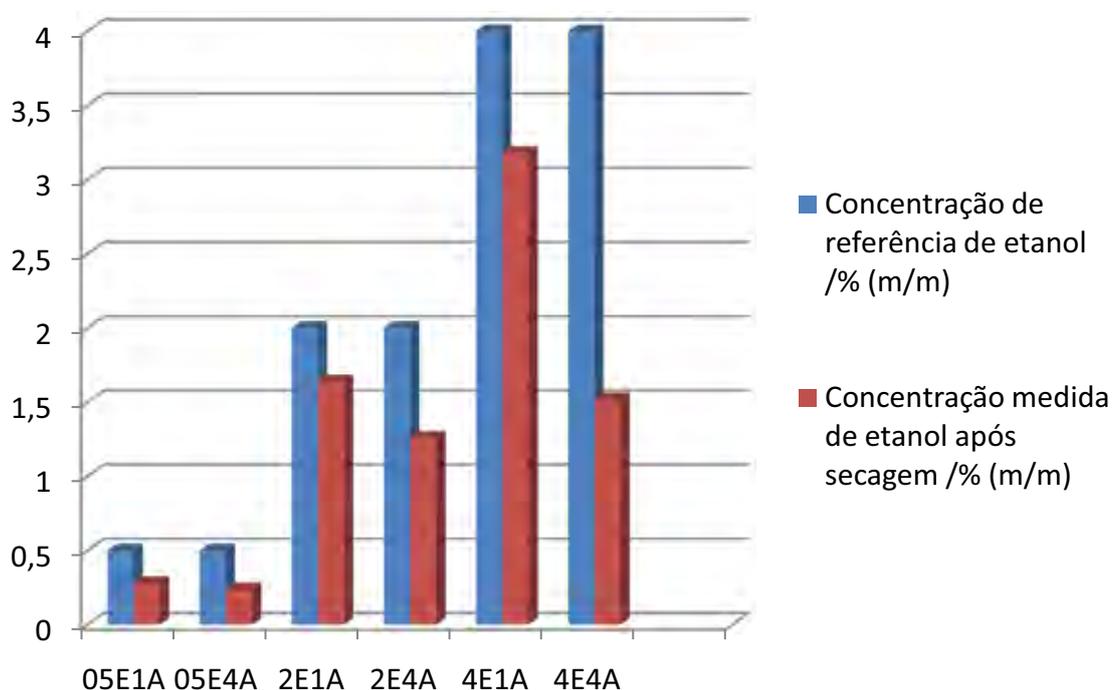
**Figura 13:** Esquema do sistema de secagem de amostras de óleo lubrificante usado diluído com solvente orgânico.

As amostras apresentaram alta viscosidade (em torno de  $80 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), tornando necessária a diluição com solvente orgânico para que pudessem ser percoladas pela coluna secante. Para tanto, foram diluídos 4,5 g de amostra de óleo em 7,5 g de heptano. Após a passagem da mistura pela coluna as amostras passaram a ter um aspecto límpido, fato que antes não era observado devido à presença de água.

Após a secagem, as amostras foram submetidas à análise cromatográfica e os resultados estão expressos na **Tabela 6** e no gráfico em barras da **Figura 14**.

**Tabela 6:** Concentrações de referência de etanol e de água em amostras preparadas e secas e respectivas quantificações por CG com amostragem por HS.

Amostra	Concentração de referência de água /% (m/m)	Concentração de referência de etanol /% (m/m)	Concentração de etanol medida após secagem /% (m/m)
05E1A	1	0,5	0,28
05E4A	4	0,5	0,24
2E1 A	1	2	1,64
2E4 A	4	2	1,26
4E1 A	1	4	3,18
4E4 A	4	4	1,52



**Figura 14:** Gráfico em barras representando as concentrações de referência e obtidas de etanol nas amostras de óleo lubrificante preparadas com diferentes concentrações de água e etanol.

Com base nos resultados obtidos foi possível perceber que a concentração de etanol obtida foi sempre menor que a concentração de referência, pois, ao secar as amostras, parte do etanol também foi retirado do meio. Isso se deve ao fato das moléculas de água que hidratam o cristal de sulfato de sódio formar ligações de hidrogênio com as moléculas de etanol, fazendo com que estas também ficassem adsorvidas, tornando definitivamente inviável a quantificação pela técnica cromatográfica com amostragem por *headspace*, mesmo com a secagem das amostras sob estas condições.

Porém, o fato do etanol ser miscível em água em qualquer proporção torna possível outro tratamento simples, a extração líquido-líquido.

#### 6.5.2. Extração líquido-líquido (ELL)

Para a escolha do solvente extrator alguns aspectos devem ser levados em conta, tais como: valores elevados de coeficientes de distribuição, boa seletividade para o soluto, baixa ou nenhuma miscibilidade na amostra, disponibilidade no mercado e custo. Com base nos fatores mencionados, o solvente extrator escolhido foi a água.

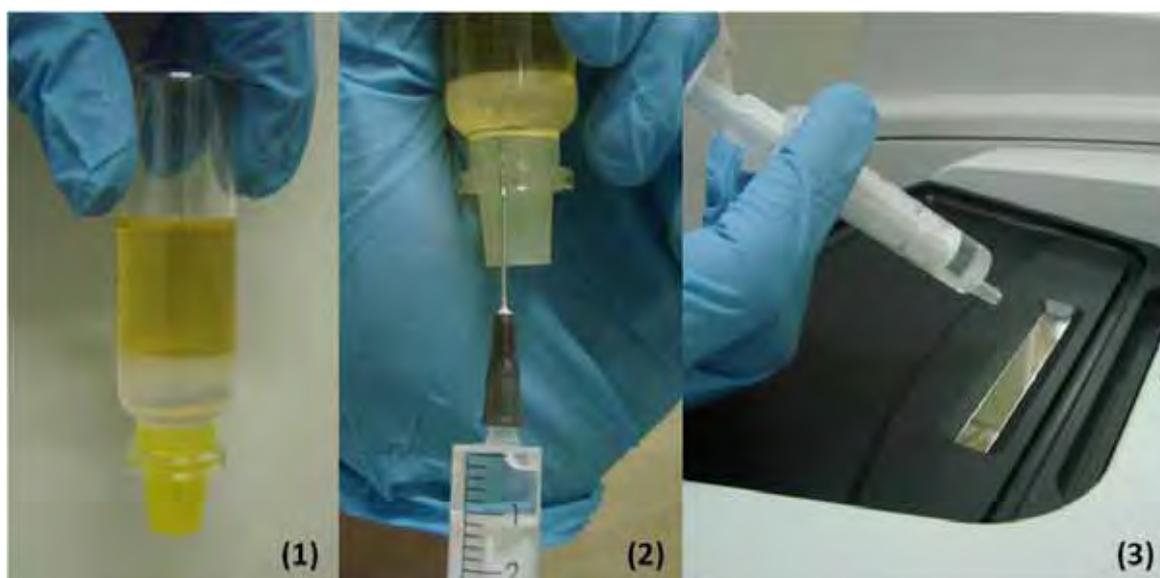
Foram feitos alguns testes preliminares, nos quais foi observado que ao se agitar a mistura de óleo e água havia formação de emulsão. Esse problema foi resolvido utilizando uma solução de cloreto de sódio a 10 % (m/v) para promover o efeito *salting-out*.

Além da formação de emulsão, outro problema para a realização da extração foi o fato do óleo lubrificante apresentar viscosidade elevada, dificultando assim, o processo de difusão do etanol do óleo para a solução salina. Portanto, foi necessário diminuir a viscosidade das amostras de óleo lubrificante por meio da adição de um solvente orgânico de baixa viscosidade e insolúvel no solvente extrator.

Dentro das opções de solventes disponíveis no laboratório, o que se mostrou mais viável para esse fim foi o heptano, pois possui menor toxicidade (em relação ao tolueno e xileno, por exemplo), uma alta temperatura de ebulição (98 °C), menor

pressão de vapor (40 mmHg / 20 °C) em relação ao hexano, além de menor custo comparado com os hidrocarbonetos de maior massa molecular e de mesma pureza.

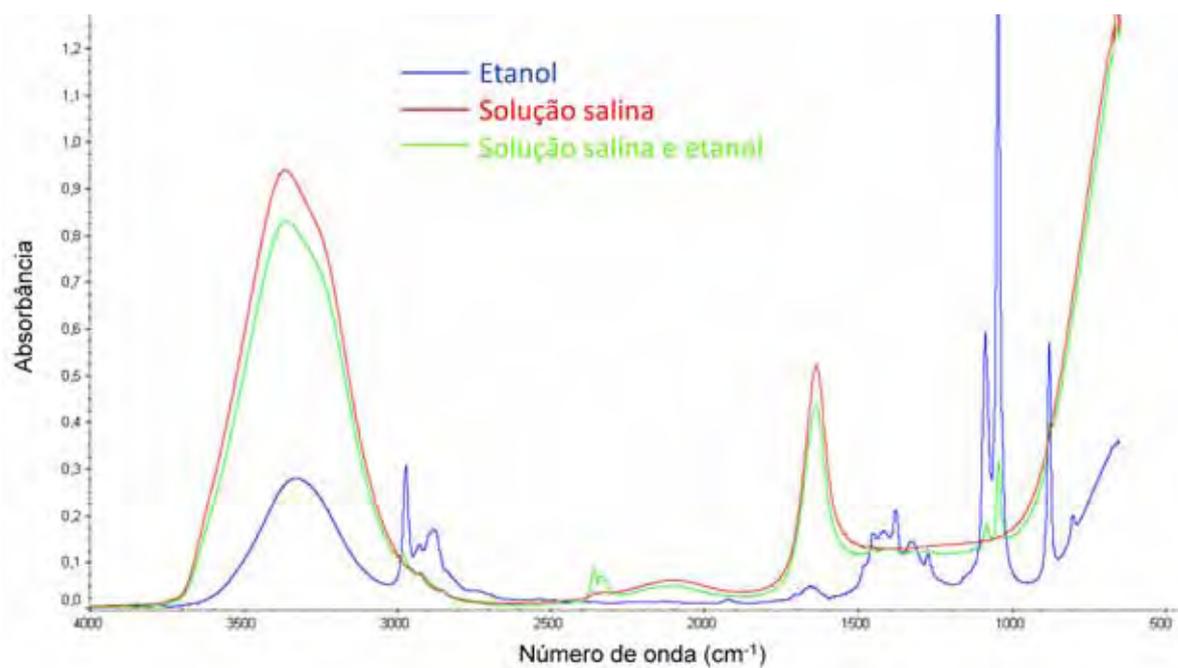
Objetivando utilizar a menor quantidade de amostra e de solvente possível, além de tornar o método aplicável em rotina, foi realizado o tratamento das amostras em um sistema miniaturizado de extração, o qual consiste em um *vial de headspace* com capacidade para 20 mL, tampado com uma rolha de silicone conforme pode ser visto na **Figura 15**. O sistema foi montado com essa configuração para que depois de agitada, a mistura fosse decantada com o vial na posição vertical, com a tampa para baixo. Isto foi feito para facilitar a retirada da fase aquosa (extrato) por meio da perfuração da rolha por uma agulha acoplada a uma seringa.



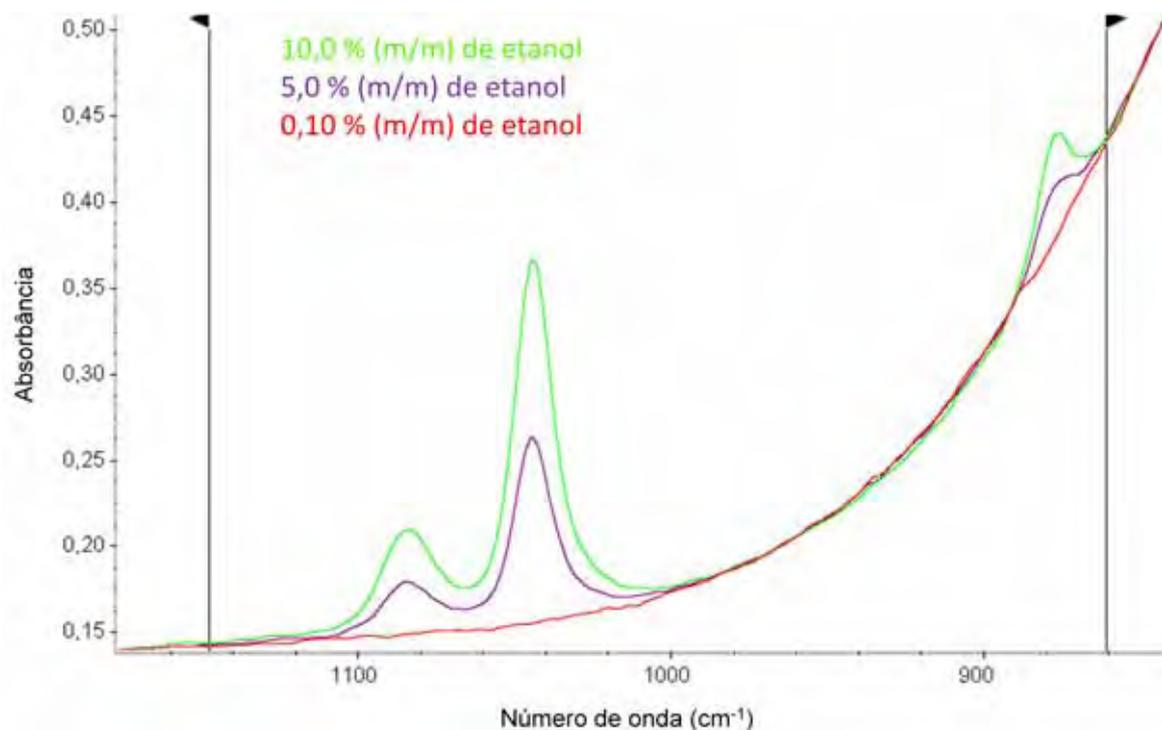
**Figura 15:** (1) Foto do sistema utilizado para a extração líquido-líquido. (2) Retirada do extrato com auxílio de seringa e agulha. (3) Aplicação do extrato sobre o cristal de ZnSe para obtenção do espectro.

O óleo lubrificante (tanto o novo quanto o usado), o solvente extrator e o solvente orgânico (reduzidor de viscosidade) foram adicionados, na proporção de 1:1:1 em massa (4 g de cada), no vial, que foi agitado manualmente. Após a decantação, a fase aquosa foi analisada por FTIR/ATR, com número de scans fixado em 32 e a resolução em  $4\text{ cm}^{-1}$ .

Os espectros obtidos da solução salina e do etanol puro são mostrados na **Figura 16**. Foram observadas duas bandas mais intensas no espectro do etanol na região compreendida entre  $808\text{ cm}^{-1}$  e  $1250\text{ cm}^{-1}$ , e distintas das presentes no espectro da solução salina, portanto essa faixa espectral foi utilizada para se construir o modelo quimiométrico (**Figura 17**).

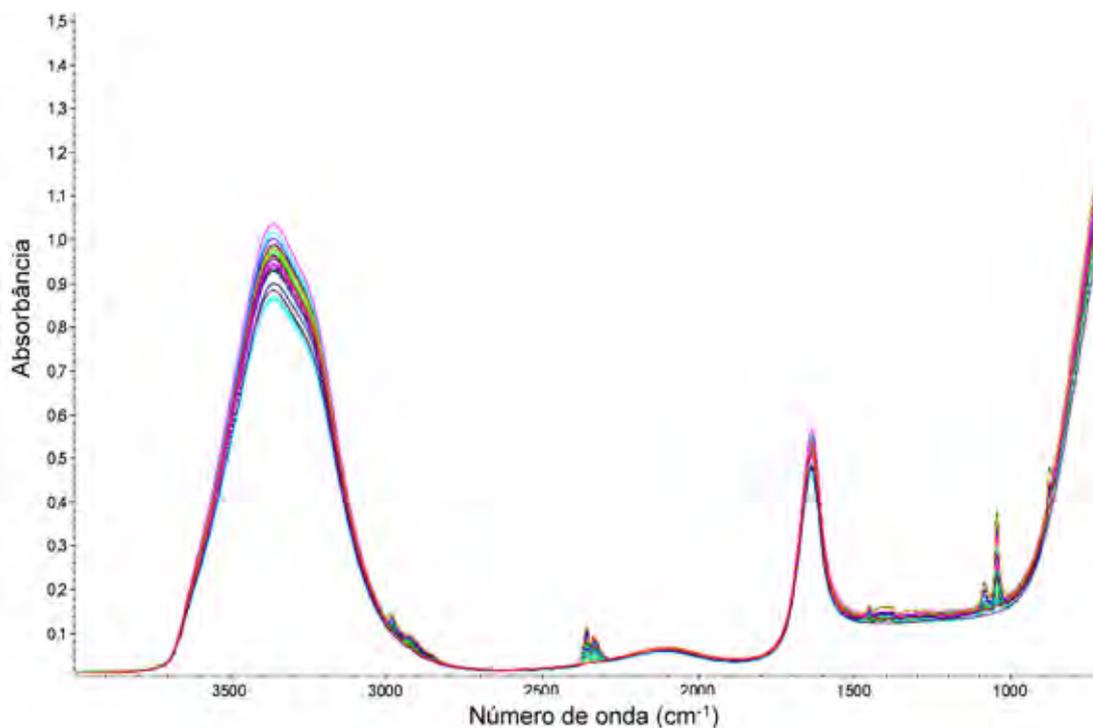


**Figura 16:** Espectros sobrepostos da solução salina de NaCl 10% (m/v) (vermelho) e do etanol puro (azul), obtidos por cristal de ZnSe ( $\theta = 60^\circ$ ).



**Figura 17:** Ampliação dos espectros sobrepostos de padrões (obtidos a partir de etanol puro e óleo lubrificante novo) mostrando a região selecionada para gerar o modelo PLS.

Foi utilizado novamente o modelo de regressão multivariada, PLS. A **Figura 18** mostra os espectros sobrepostos dos extratos dos 12 padrões com concentrações que variaram de 0,10 % a 10,0 %, além do branco (medidos em triplicata), nos quais é possível observar a variação do sinal analítico com a concentração.

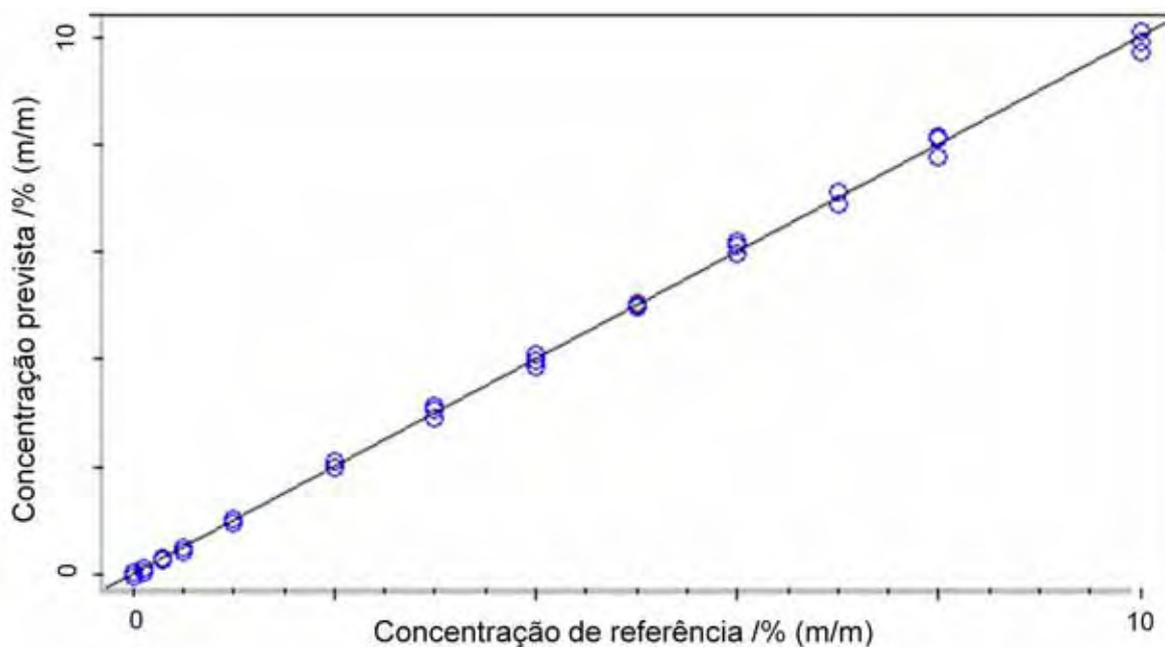


**Figura 18:** Espectros sobrepostos dos extratos de padrões (obtidos a partir de etanol puro e óleo lubrificante novo) com diferentes concentrações.

A **Figura 19** mostra um gráfico relacionando os valores de concentrações previstas pelo modelo e os valores de referência para os padrões tratados por ELL e a **Tabela 7** mostra os baixos valores dos erros.

**Tabela 7:** Número de variáveis latentes (VL), erros padrões de calibração (RMSEC), validação cruzada (RMSEV) e soma dos quadrados dos erros de previsão (PRESS) obtidos para os modelos de regressões PLS da banda espectroscópica (de 808  $\text{cm}^{-1}$  a 1210  $\text{cm}^{-1}$ ) selecionada na previsão dos teores de etanol dos padrões (obtidos a partir de etanol puro e óleo lubrificante novo) tratados por ELL.

VL	RMSEC	RMSECV	PRESS	R <sup>2</sup>
1	3,13	3,41136	430,48	0,99150
2	0,101	0,10857	0,4361	0,99952
3	0,0730	0,12185	0,54933	0,99975
4	0,0509	0,13515	0,67583	0,99988



**Figura 19:** Valores de concentração previstos pelo modelo versus valores de referência, para os padrões (obtidos a partir de etanol puro e óleo lubrificante novo) pré-tratados por ELL.

A partir dos valores da **Tabela 7**, duas variáveis latentes foram escolhidas, pois, desse modo foi obtido o menor valor de PRESS. Os baixos valores (em torno de 0,1%) obtidos para erros padrões de calibração (RMSEC) e de validação cruzada (RMSECV) caracterizaram o desempenho do modelo de regressão multivariado, em termos de exatidão, confirmando assim a possibilidade de uso de tal modelo. A partir do modelo construído, foi efetuado o estudo de recuperação em algumas amostras.

Uma vez que as amostras de óleo lubrificante usado em estudo são uma mistura complexa de resíduos do motor de veículos, foi realizado um estudo de adição e recuperação a fim de determinar a potencialidade de interferência da matriz na aplicação do método proposto.

De acordo com os resultados obtidos (**Tabela 8**), a média de recuperação esteve na faixa de 93,5 a 112,0%. Essa variação indica uma interferência da matriz. Porém, não existem, na literatura, níveis estabelecidos como aceitáveis para esse tipo de amostra

**Tabela 8:** Valores de recuperação obtidos para diferentes amostras fortificadas em diferentes níveis e pré-tratadas com ELL.

<b>Amostra</b>	<b>Nível de fortificação /%</b>	<b>Recuperação /%</b>
AZ	147	112,0
OL10	68	97,4
OL43	155	107,1
OL48	69	93,5

Como os resultados preliminares obtidos com o tratamento por ELL (análise da fase aquosa por FT-IR/ATR e modelo PLS), mostraram-se satisfatórios, seguiu-se o estudo a fim de estudar e otimizar os parâmetros desse método.

### **6.6. Otimização do método de extração**

O procedimento de otimização dos parâmetros foi feito por meio de um planejamento fatorial completo. Nesse planejamento, os quatro fatores envolvidos, solvente extrator, quantidade de solvente orgânico, tempo de decantação e agitação foram manipulados em dois níveis: baixo (-) e alto (+). Para que todas as combinações possíveis entre os níveis dos fatores fossem avaliadas, foram necessários 16 ensaios diferentes, realizados em duplicata, resultando em um total de 32 ensaios. Os resultados destas combinações foram obtidos em valores de concentração de etanol, como mostra a **Tabela 9**.

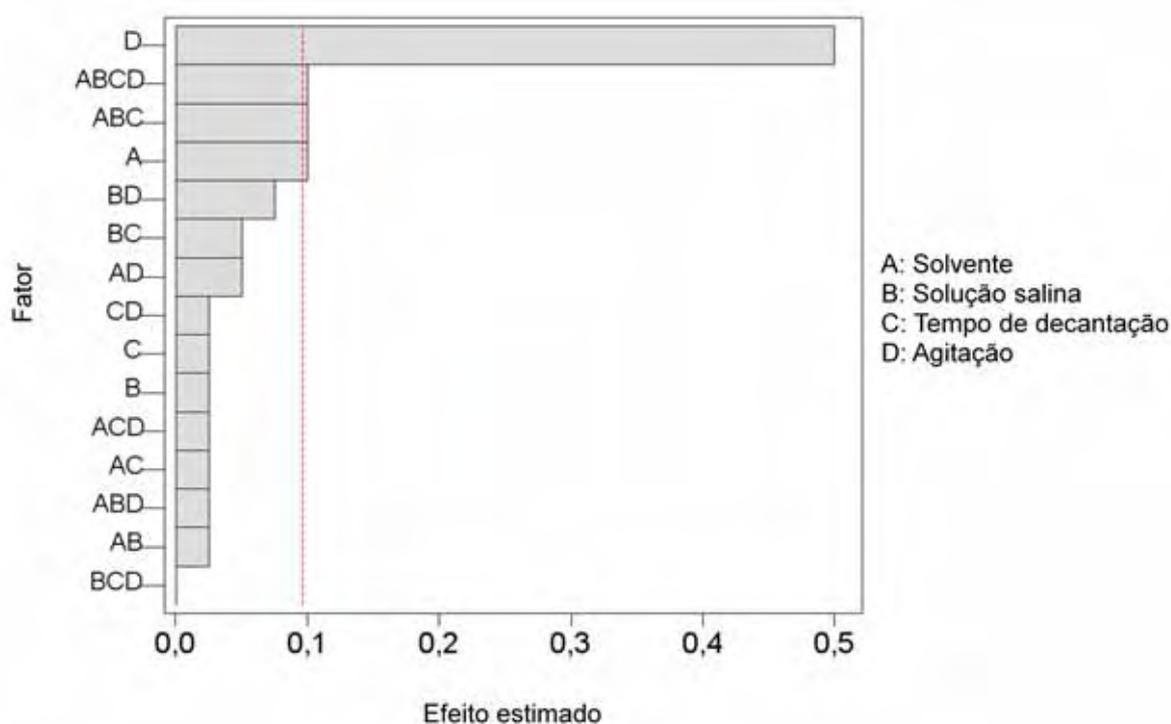
**Tabela 9:** Valores dos parâmetros avaliados no planejamento fatorial completo e as concentrações obtidas em cada ensaio por modelo PLS.

Ensaio	Quantidade de solvente /g	Quantidade de solução salina /g	Tempo de decantação /h	Agitação /número de inversões	Concentração /% (m/m)
1	2,0	6,0	1	60	2,3
2	4,0	6,0	3	60	2,3
3	4,0	4,0	1	30	1,8
4	4,0	6,0	1	60	2,4
5	4,0	6,0	3	30	1,8
6	4,0	6,0	1	30	2,1
7	4,0	4,0	3	30	2,0
8	4,0	4,0	3	60	2,4
9	2,0	4,0	3	30	1,6
10	2,0	4,0	1	30	1,8
11	2,0	4,0	3	60	2,4
12	2,0	6,0	3	60	2,3
13	2,0	6,0	1	30	1,8
14	4,0	4,0	1	60	2,4
15	2,0	6,0	3	30	1,9
16	2,0	4,0	1	60	2,3

Objetivando representar a maior parte das amostras, em todos os ensaios foram utilizados padrões preparados com concentração de 3,0 % de etanol e concentração de 2,0 % de água. Esses valores foram definidos com base na média das concentrações de etanol determinadas pelo modelo PLS e de água obtidas pelo método de Karl Fischer.

O resultado do planejamento pode ser visualizado com mais clareza através do gráfico de Pareto (**Figura 20**), que fornece uma representação geométrica sobre a magnitude da influência de cada fator, bem como a interação entre os fatores. De acordo com a figura, os fatores que ultrapassaram graficamente a linha de significância (grau de confiança de 95%) exerceram uma influência estatisticamente significativa sobre a extração. Nesse caso, foi observado que o número de agitações

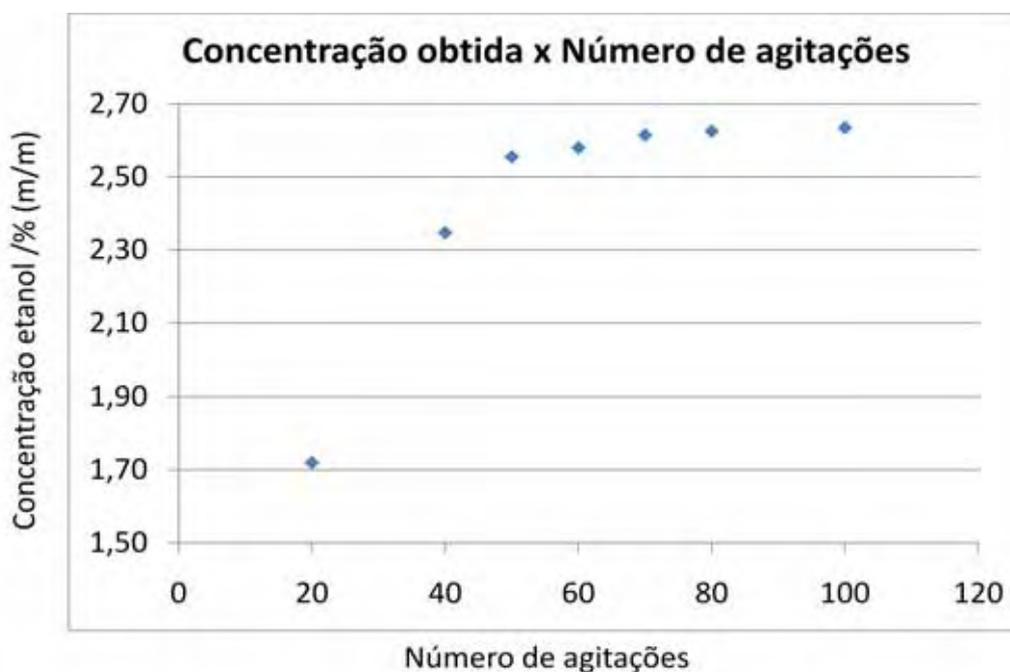
foi o fator preponderante; esse fator apresentou um efeito estimado positivo, ou seja, uma melhor resposta foi obtida quando este fator foi ajustado em seu nível mais alto (+). Por outro lado, os outros fatores, quando comparados com a agitação, apresentaram uma influência muito baixa, segundo as variações estabelecidas, no planejamento fatorial completo. Diante dessa constatação, foi realizada uma análise univariada para otimizar o número de agitações.



**Figura 20:** Gráfico de Pareto mostrando os fatores estudados no planejamento fatorial completo, bem como suas interações e efeitos estimados de cada um. A linha vertical representa o intervalo de confiança.

No intuito de deixar o método mais rápido e econômico, foram fixados os níveis mais baixos de solução salina (4,0 g), de solvente (2,0 g) e de tempo de decantação (1 h), já que, dentro dos níveis estudados, os mesmos não interferem de forma pronunciada na resposta da extração. Então, foi variado apenas o número de agitações, para o qual foram realizados ensaios, em duplicata, utilizando padrões

com as mesmas concentrações de etanol e de água empregados no planejamento fatorial. Com os dados obtidos, foi construído um gráfico (**Figura 21**).

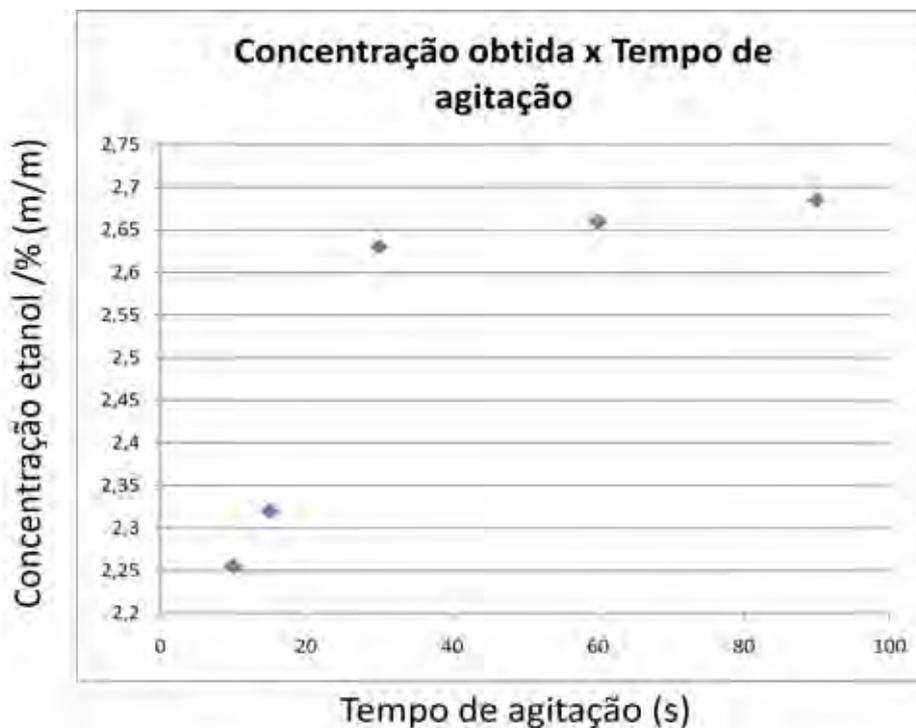


**Figura 21:** Gráfico relacionando a concentração de etanol obtida após diferentes número de agitações manuais realizadas para promover a extração do etanol.

Analisando o gráfico da **Figura 21** é possível observar que acima de 50 agitações não há grande variação de concentração, como observado no intervalo de 20 para 40 agitações. A técnica de extração é regida por um equilíbrio de um soluto entre duas fases, o que explica perfeitamente a tendência observada no gráfico. Portanto, qualquer valor de número de agitações acima de 80 será desnecessário, podendo esse valor ser adotado como satisfatório.

Porém, para um método robusto e repetitivo, não é aconselhável adotar um procedimento de agitação que dependa fundamentalmente do operador. Portanto, foi estudado o procedimento automatizado de agitação por *vórtex*. A realização do estudo desse procedimento de agitação se deu da mesma forma que para a agitação manual, porém ao invés de variar o número de agitações, foi variado o tempo de agitação da amostra. (**Figura 22**).

Testes preliminares mostraram que se a agitação por vórtex for feita na velocidade máxima do agitador, há formação de muita emulsão. Portanto, a potência do equipamento foi fixada em 40 % da máxima.



**Figura 22:** Gráfico relacionado à concentração de etanol obtida após diferentes tempos de agitação mecânica (em vórtex) realizada para promover a extração do etanol.

A mesma tendência observada no gráfico da **Figura 21** também pode ser observada no gráfico da **Figura 22**. A partir de 30 s de agitação não há grande variação na concentração obtida e o tempo adequado pode ser fixado em 30 s.

Ao final do processo de otimização dos parâmetros da extração, obtivemos os valores mostrados na **Tabela 10**.

**Tabela 10:** Valores dos parâmetros otimizados por planejamento fatorial completo e estudo do melhor método de agitação.

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor ótimo</b>
Massa de amostra	4,0 g
Massa de solvente	2,0 g
Massa de solução salina	4,0 g
Tempo de agitação	30 s

### **6.7. Otimização do método de obtenção dos espectros**

Com o método de extração já otimizado, foi feita uma avaliação do melhor cristal para obtenção e análise dos espectros. Dois cristais foram testados, ambos de ZnSe variando apenas o ângulo de incidência ( $\theta$ ), um de 45 e o outro de 60 graus, gerando dois modelos PLS.

Para a realização desse estudo foram fixadas todas as condições otimizadas do método de extração. Os valores de algumas figuras de mérito obtidas pelos modelos PLS gerados foram utilizados para se avaliar o melhor cristal.

### **6.8. Avaliação dos modelos**

Para a construção dos modelos PLS foram utilizadas 35 amostras preparadas para o ensaio com o cristal de 45 ° (Modelo45) e 36 para o de 60 ° (Modelo60), além de 15 espectros obtidos do branco para ambos, todas utilizadas para formar o conjunto de calibração. As concentrações de etanol, para os dois modelos, variaram de 0 % (branco) a 10 % (m/m). A única variação entre a obtenção dos espectros foi o ângulo de incidência de cada cristal (45 e 60 graus), todos os outros parâmetros do equipamento foram mantidos.

Após a obtenção, os espectros foram exportados no formato ".SPC" para serem tratados no *software* PLS\_Toolbox (versão 4.2.1). As figuras de mérito foram

calculadas no *software* Matlab (versão R2007b) através de rotinas específicas. A **Tabela 11** mostra os valores das figuras de mérito obtidas para os dois modelos.

**Tabela 11:** Valores de algumas figuras de mérito para comparação entre os dois modelos (Modelo60 e Modelo44).

<b>Figura de mérito</b>	<b>Modelo60</b>	<b>Modelo45</b>
RMSEC	0,0851	0,0821
RMSECV	0,0908	0,0840
Sensibilidade /% (m/m) <sup>-1</sup>	0,012	0,011
$\gamma^*$ /% (m/m)	40,07	61,24
$\gamma^{-1}$ /% (m/m) <sup>-1</sup>	0,025	0,016
Ajuste PLS (R <sup>2</sup> )	0,99965	0,99970
LD /% (m/m)	0,075	0,049
LQ /% (m/m)	0,25	0,16
S/R**	539,4	812,4
Seletividade média	0,050	0,047

\* = sensibilidade analítica, \*\* = valor máximo obtido.

É possível observar, a partir dos dados da tabela, que os dois modelos possuem valores semelhantes para as figuras de mérito calculadas, com exceção de LD, LQ, S/R,  $\gamma$ , e conseqüentemente  $\gamma^{-1}$ .

Os valores do inverso da sensibilidade analítica para os modelos mostram que o Modelo45 é capaz de distinguir concentrações entre amostras com diferença de 0,016 % (m/m), enquanto o Modelo60 distingue diferenças de 0,025 % (m/m).

O valor de S/R para o Modelo45 foi de 812,4, ou seja, o escalar NAS está aproximadamente 812 vezes maior que o desvio-padrão da flutuação do sinal

instrumental. Esse valor é aproximadamente 1,5 vezes maior que o encontrado para o Modelo60.

Os valores de LD e LQ para o Modelo45 são cerca de 1,5 vezes menores do que os valores obtidos para o Modelo60.

Devido ao melhor desempenho apresentado pelo Modelo45, foi dada seqüência ao trabalho objetivando validá-lo.

### 6.9. Figuras de mérito e validação externa do Modelo45

Com boa parte das figuras de mérito já obtidas, foi necessário apenas calcular as que dependiam do conjunto de previsão. Para tanto, foram preparados 33 amostras com concentrações diferentes das presentes no conjunto de calibração. Objetivando confirmar a escolha do número de variáveis latentes, foi construída a **Tabela 12**, a qual mostra os valores de RMSEC, RMSECV e RMSEP. Como é possível observar, os valores dos erros para duas variáveis latentes são muito próximos indicando a escolha acertada do número de VL.

**Tabela 12:** Número de variáveis latentes (VL) e respectivos erros padrões de calibração (RMSEC), de validação cruzada (RMSCV) e de previsão (RMSEP) obtidos para o modelo45.

VL	RMSEC	RMSECV	RMSEP
1	3,214	3,299	3,415
2	0,0821	0,0840	0,0892
3	0,0689	0,0846	0,0750
4	0,0602	0,0946	0,0739
5	0,0486	0,104	0,0877
6	0,0387	0,109	0,0839

Após, foram calculadas as figuras de mérito para o Modelo45, as quais são mostradas na **Tabela 13**.

**Tabela 13:** Valores das figuras de mérito calculadas para o Modelo45.

<b>Figura de mérito</b>	<b>Valores</b>
RMSEC	0,0821 %
RMSECV	0,0840 %
RMSEP	0,089 %
Sensibilidade	0,011% (m/m) <sup>-1</sup>
$\gamma$	61,24 % (m/m)
$\gamma^{-1}$	0,016 % (m/m) <sup>-1</sup>
Ajuste PLS ( $R^2$ )	0,9997
LD	0,049 % (m/m)
LQ	0,16 % (m/m)
S/R (maior valor)	812,4
Seletividade média	0,047
Repetibilidade	0,05 % (m/m)
BIAS	0,01
$t_{\text{bias}}$	0,627
$t_{\text{tabelado}}$	2,36

#### 6.9.1. Exatidão

A exatidão pode ser considerada como o valor obtido de RMSEP, que foi 0,089 % (m/m).

## 6.9.2. Precisão

A **Tabela 14** mostra os valores de concentração obtidos para três amostras diferentes.

**Tabela 14:** Valores dos teores de etanol obtidos para três amostras com concentrações diferentes utilizados no cálculo da precisão, da média e do desvio padrão dos mesmos.

<b>Amostra</b>	<b>Teor de etanol / % (m/m)</b>	<b>Média / % (m/m)</b>	<b>Desvio</b>
A	1,45	1,52	0,04
	1,54		
	1,50		
	1,55		
	1,52		
	1,56		
B	4,69	4,68	0,05
	4,60		
	4,66		
	4,69		
	4,70		
C	4,77	7,58	0,04
	7,53		
	7,62		
	7,53		
	7,60		
	7,61		
	7,57		

As amostras foram analisadas no mesmo dia, sob as mesmas condições e a repetibilidade foi calculada pela seguinte equação:

$$\frac{\text{---}}{\text{---}} \quad \text{(Equação 6)}$$

O valor da obtido foi de 0,05 % (m/m) etanol.

#### 6.9.3. Sensibilidade

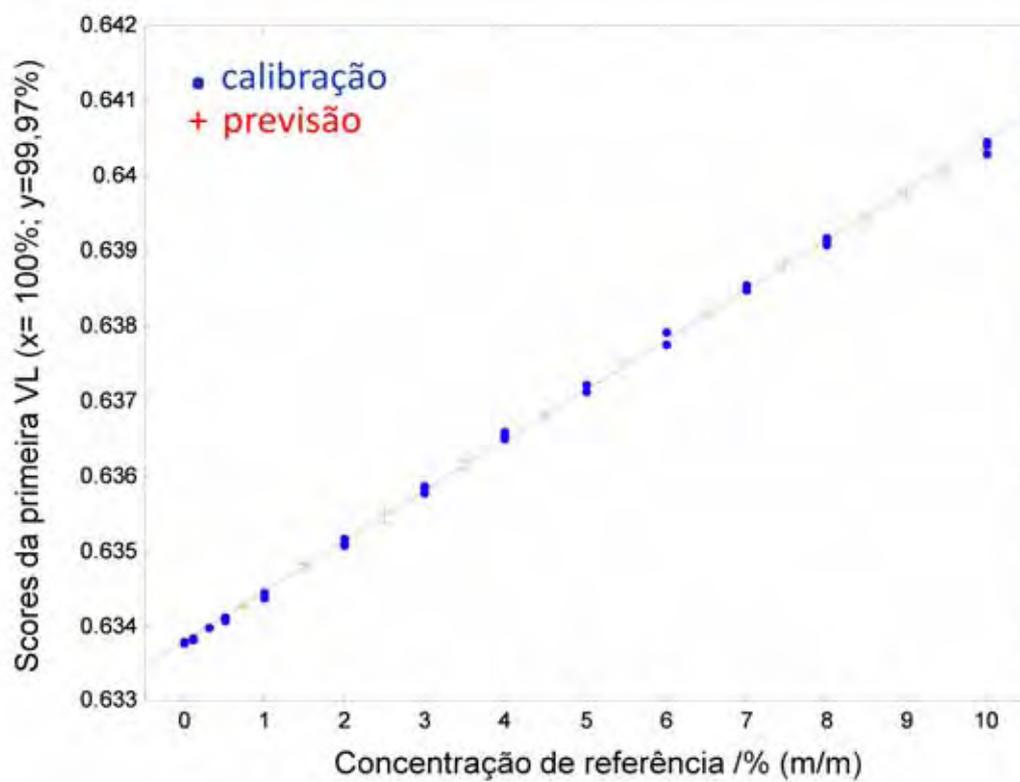
O valor de sensibilidade obtido foi de 0,011% (m/m)<sup>-1</sup>, o baixo valor pode ser explicado pela baixa variação de sinal analítico, além do pré-processamento (MSC) utilizado.

#### 6.9.4. Seletividade

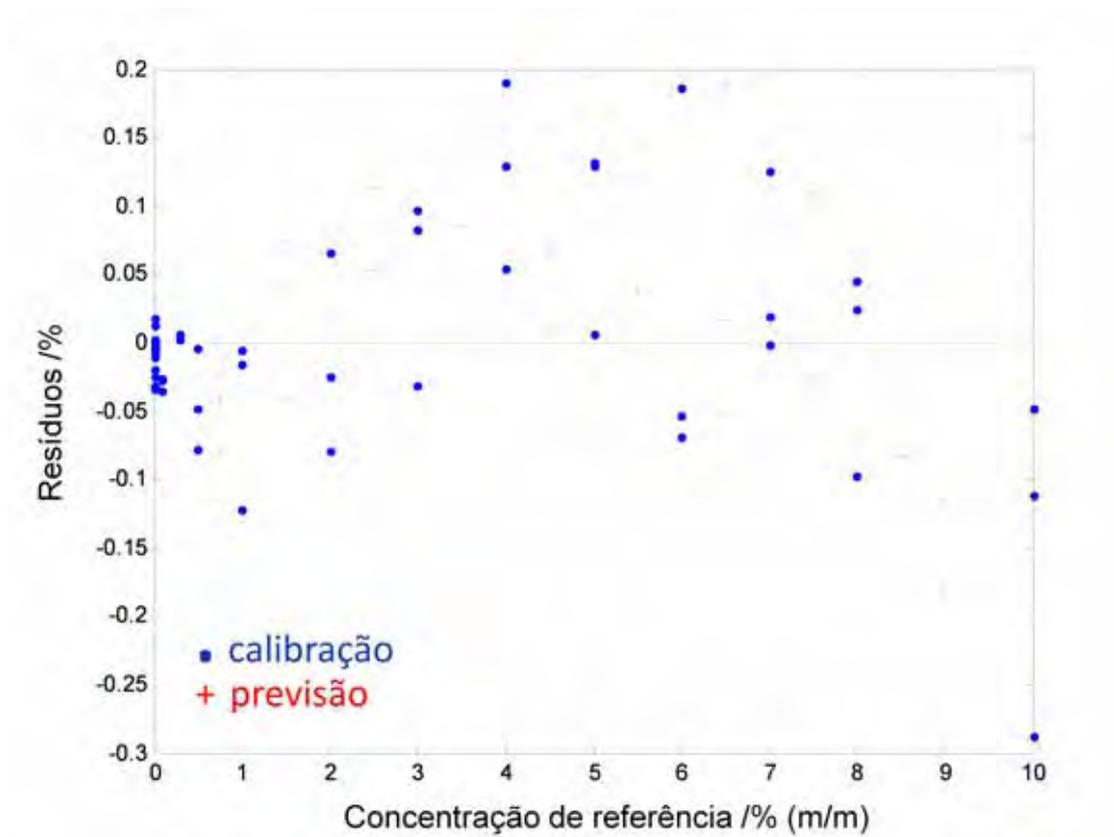
A seletividade neste caso não se refere à seletividade no seu significado físico, mas sim, indica que menos de 5%, em média, do sinal do analito que está contido no espectro não é ortogonal aos interferentes.

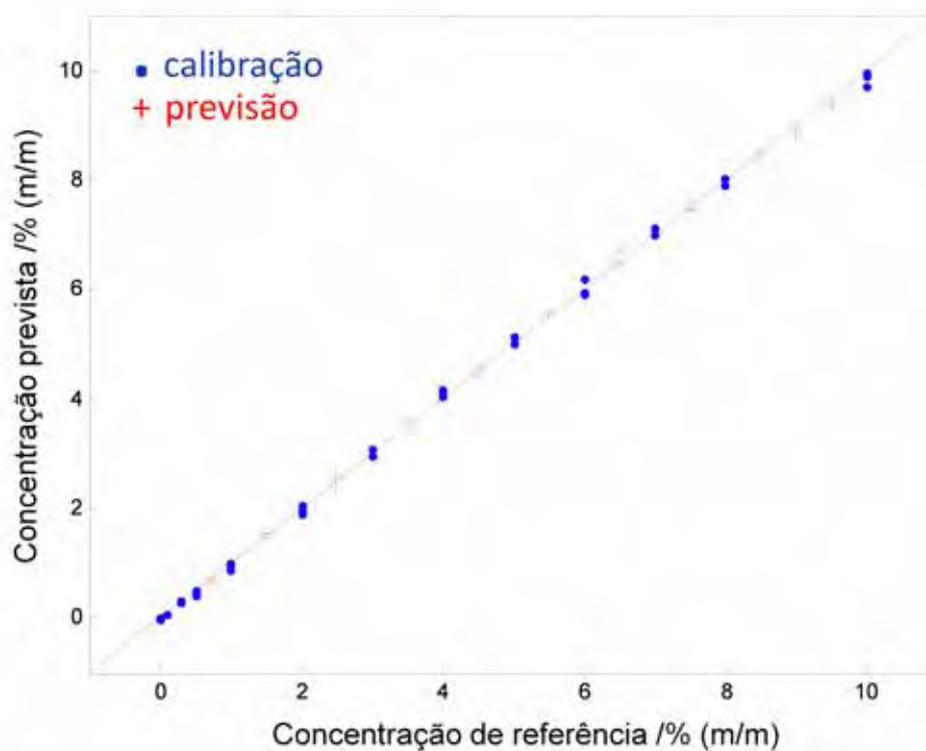
#### 6.9.5. Linearidade

Analisando as **Figuras 23 e 24**, observa-se uma tendência a um comportamento linear na **Figura 23** e erros com comportamento aleatório na **Figura 24** tanto para as amostras de calibração como de previsão. Logo, conclui-se, qualitativamente, que o modelo possui linearidade.



**Figura 23:** Scores da primeira variável latente do Modelo45 versus valores de referência, ilustrando a linearidade.





**Figura 25:** Valores das concentrações previstas pelo Modelo45 versus concentrações de referência.

#### 6.9.7. Robustez

A robustez da extração foi avaliada durante a otimização do método de extração, processo no qual estão inseridas as condições que mais podem interferir no valor da quantificação.

#### 6.9.8. Intervalo de medição

É possível observar na curva da **Figura 25** que o modelo se ajusta bem nas concentrações testadas (0 % a 10 % (m/m)). Porém, vale ressaltar que o valor de LQ obtido foi de 0,16 % (m/m), portanto, é prudente afirmar que o intervalo de medição se situa entre 0,16 e 10 % (m/m).

#### 6.9.9. Teste para erros sistemáticos (Bias)

O valor obtido para o  $t_{bias}$  foi de 0,627, enquanto que o valor de  $t_{tabelado}$  (com um nível de 95% de confiança) é de 2,36; conclui-se, portanto que o bias incluído no modelo é insignificante e que o modelo não apresenta erros sistemáticos.

## 7. CONCLUSÃO

Os estudos realizados neste trabalho evidenciaram a viabilidade do emprego do tratamento prévio das amostras por Extração Líquido-Líquido, da técnica FT-IR-ATR para aquisição dos espectros e da análise dos dados pelo modelo quimiométrico PLS, para determinação do teor de etanol em óleo lubrificante usado, juntamente com a determinação do NAS (Sinal Analítico Líquido) para validar o modelo construído através do cálculo das figuras de mérito.

O método de extração mostrou-se robusto, como pode ser observado nos resultados do planejamento fatorial. Em relação às figuras de mérito, conseguiu-se obter valores de LD e LQ respectivamente 0,049 % (m/m) e 0,16 % (m/m), o que mostra ser o método eficaz. O método pode, também, ser considerado exato e eficiente tanto para a calibração como para a previsão, pois apresenta valores de RMSEC, RMSECV, RMSEP,  $R_{\text{validação}}$ ,  $R_{\text{calibração}}$ , ajuste e erros sistemáticos aceitáveis segundo a ASTM E1655-05. O método também apresentou um alto valor da relação sinal/ruído o que torna o modelo eficaz no discernimento entre sinal e ruído nas amostras do sinal instrumental, além disso o método também é capaz de diferenciar valores muito baixos de concentração [0,016 % (m/m)] entre as amostras e ainda é linear em um amplo intervalo de medição [0,16 % a 10% (m/m)],

Os procedimentos envolvidos nas etapas de preparo e análise das amostras tornam o método aplicável em rotina e com baixo custo relativo de análise.

Logo, conclui-se que a dissertação desenvolvida atingiu os objetivos propostos, gerando assim, um método que é uma excelente alternativa para a quantificação de etanol em amostras de óleo lubrificante usado de motores ciclo Otto e que pode ser aplicado em análises de rotina, mostrando assim sua importância científica e tecnológica, já que, até onde vão nossos conhecimentos, não havia nenhum método, proposto na literatura ou por órgãos normativos, com esse objetivo.

## REFERÊNCIAS

1 AZEVEDO, J. B.; CARVALHO, L. H.; FONSECA, V. M. Propriedades reológicas de óleos lubrificantes minerais e sintéticos com degradação em motor automotivo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 3., 2005, Salvador. **Anais...** Rio de Janeiro: IBP, 2005. Disponível em: <[http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/3/trabalhos/IBP0223\\_05.pdf](http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/3/trabalhos/IBP0223_05.pdf)>. Acesso em: 16 jun. 2010.

2 LOPES, E. H. de O. **Degradação termo-oxidativa de óleos lubrificantes: caracterização termoanalítica e reológica.** 2007. 77 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2007.

3 MOURA, M. Óleo na pista. **Quatro Rodas**, n. 598, p. 120-123, dez. 2009.

4 AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO. Resolução ANP nº 16, de 18 de junho de 2009. Estabelece as regras para a comercialização de óleo lubrificante básico e os requisitos necessários ao cadastramento de produtor e de importador desse produto. **Diário Oficial da União**, Brasília, 19 jun. 2009. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2009/junho/ranp%2016%20-%202009.xml#art17](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2009/junho/ranp%2016%20-%202009.xml#art17)>. Acesso em: 14 jun. 2010.

5 CARRETEIRO, R. P.; MOURA, C. R. S. **Lubrificantes e lubrificação industrial.** Rio de Janeiro: Interciência, 2006.

6 SERVIÇO NACIONAL DE APRENDIZAGEM INDUSTRIAL; COMPANHIA SIDERÚRGICA DE TUBARÃO. Divisão de Assistência à Empresas. **Mecânica - Lubrificação.** Vitória, 1997. Disponível em: <<http://www.scribd.com/doc/13754246/MecanicaLubrificacao>>. Acesso em: 14 jun. 2010.

7 BORIN, A.; POPPI, R. J. Application of mid infrared spectroscopy and iPLS for the quantification of contaminants in lubricating oil. **Vibrational Spectroscopy**, v. 37, n.1, p. 27-32, 2005.

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

9 HILSDORF, J. W. et al. **Química tecnológica**. São Paulo: Cengage Learning, 2009.

10 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D3525-04**: standard test method for gasoline diluent in used gasoline engine oils by gas chromatography. West Conshohocken, 2004.

11 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D3524-04**: standard test method for diesel fuel diluent in used diesel engine oils by gas chromatography. West Conshohocken, 2004.

12 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D6304-07**: determination of water in petroleum products, lubrication oils, and additives by coulometric Karl Fischer titration. West Conshohocken, 2007.

13 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D2982-07**: standard test methods for detecting glycol-base antifreeze in used lubricating oils. West Conshohocken, 2007.

14 GOBATO, E. A. A. F.; LANÇAS, F. M. Comparação entre injeção na coluna ("on-column") e headspace dinâmico na determinação de benzeno, tolueno e xilenos (BTX) em amostras de água. **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 176-179, 2003.

15 DEUTCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. **DIN EN 14110:2003**: fat and oil derivatives – fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of methanol content. Brüssel, 2003.

16 LEVERMORE, D. M. et al. Headspace analysis of engine oil by gas chromatography/mass spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 73, n. 6, p. 1361-1365, 2001.

17 SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1998.

18 CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise instrumental**. 4. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2000.

19 BRITISH STANDARDS. **BS EN 14078:2009**: liquid petroleum products - determination of fatty methyl ester (FAME) content in middle distillates – infrared spectrometry method. Brüssel, 2009.

20 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15568:2008**: biodiesel - determinação do teor de biodiesel em óleo diesel por espectroscopia na região do infravermelho médio. Rio de Janeiro, 2008.

21 THERMO FISCHER SCIENTIFIC. **Crystal reference guide**: catalogue. Waltham, 2002.

22 SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Principles of instrumental analysis**. 6th ed. Thomson: Brooks/Cole, 2007.

23 PIKE TECHNOLOGIES. **ATR**: theory and applications. Disponível em: <[http://www.piketech.com/technical/application-pdfs/ATR\\_Theory\\_andApplication.pdf](http://www.piketech.com/technical/application-pdfs/ATR_Theory_andApplication.pdf)>. Acesso em: 28 out. 2010.

24 THERMO FISCHER SCIENTIFIC. **Smart ARK™**. Disponível em: <<https://fscimage.fishersci.com/images/D10735~.pdf>>. Acesso em: 4 ago. 2010.

25 CANECA, A. R. Assessment of infrared spectroscopy and multivariate techniques for monitoring the service condition of diesel-engine lubricating oils. **Talanta**, v. 70, n. 2, p. 344-352, 2006.

26 GARRIGUES, J. M. Direct determination of ethanol and methanol in liquid samples by means of vapor phase-Fourier transform infrared spectroscopy. **Vibrational Spectroscopy**, v. 15, n. 2, p. 219-228, 1997.

27 RIBEIRO, F. A. L. et al. Quimiometria: inovação no desenvolvimento e validação de métodos analíticos para controle de qualidade na indústria química. **Informativo CRQ 4ª Região**, n. 85, p. 14-15, 2007.

28 MILLER, J. **Estadística y quimiometria para química analítica**. 4. ed. Madrid: Pearson Education, 2002.

29 BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. 25 years of chemometrics in Brazil. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1401-1406, 2006.

30 NASCIMENTO, J. A. et al. Análise screening de vinhos empregando um analisador fluxo-batelada, espectroscopia UV-Vis e quimiometria. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 351-357, 2010.

31 FERREIRA, M. M. C. et al. Chemometrics I: multivariate calibration, a tutorial. **Química Nova**, v. 22, n. 5, p. 724-731, 1999.

32 FERREIRA, M. M. C. Multivariate QSAR. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 13, n. 6, p. 742-753, 2002.

33 MOITA NETO, J.; MOITA, G. C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. **Química Nova**, v. 21, n. 4, p. 467-469, 1998.

34 FRIGHETTO, R. T. S. et. al. Avaliação do uso de métodos quimiométricos em análise de solos. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 547-556, 2000.

35 CORREIA, P. R. M.; FERREIRA, M. M. C. Non-supervised pattern recognition methods: exploring chemometrical procedures for evaluating analytical data. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 481-487, 2007.

36 NAES, T. et al. **A user friendly guide to multivariate calibration and classification**. Chichester: NIR Publications, 2002.

37 PARREIRA, T. F. **Utilização de métodos quimiométricos em dados de natureza multivariada**. 2003. 91 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

38 ALEME, H. G.; COSTA, L. M.; BARBEIRA, P. J. S. Determination of ethanol and specific gravity in gasoline by distillation curves and multivariate analysis. **Talanta**, v. 78, p. 1422-1428, 2009.

39 FLUMIGNAN, D. L. et al. Multivariate calibrations in gas chromatographic profiles for prediction of several physicochemical parameters of Brazilian commercial gasoline. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 92, p. 53-60, 2008.

40 FERNANDES, H. L. Simultaneous determination of methanol and ethanol in gasoline using NIR spectroscopy: effect of gasoline composition. **Talanta**, v. 75, n. 3, p. 804-810, 2008.

41 NORDON, A. Comparison of non-invasive NIR and Raman spectrometries for determination of alcohol content of spirits. **Analytica Chimica Acta**, v. 548, p. 148-158, 2005.

42 CHO, S. Determination of water content in ethanol by miniaturized near-infrared (NIR) system. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 26, p. 115-118, 2005.

43 INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL. **Vocabulário internacional de metrologia**: conceitos fundamentais e gerais e termos associados (VIM 2008). Rio de Janeiro, 2009. Disponível em: <[http://www.inmetro.gov.br/metcientifica/vim/vim\\_completo.pdf](http://www.inmetro.gov.br/metcientifica/vim/vim_completo.pdf)>. Acesso em: 2 nov. 2010.

44 EURACHEM/CITAC. **Guide of quality in analytical chemistry**: an aid to accreditation. 2nd ed. 2002. Disponível em: <<http://www.eurachem.org/guides/pdf/CITAC%20EURACHEM%20GUIDE.pdf>>. Acesso em: 21 out. 2010.

45 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E1655-05**: standards practices for infrared, multivariate, quantitative analysis. West Conshohocken, 2005.

46 VALDERRAMA, P.; BRAGA, J. W. B.; POPPI, R. J. Estado da arte de figuras de mérito em calibração multivariada. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1278-1287, 2009.

47 RIBANI, M.; COLLINS, C. H.; BOTTOLI, C. B. G. Validation of chromatographic methods: evaluation of detection and quantification limits in the determination of impurities in omeprazole. **Journal of Chromatography A**, v. 1156, n. 1-2, p. 201-205, 2007.

48 INTERNATIONAL CONFERENCE ON HARMONISATION OF TECHNICAL REQUIREMENTS FOR REGISTRATION OF PHARMACEUTICALS FOR HUMAN USE. **Validation of analytical procedures**: text and methodology Q2(R1). Disponível em: <<http://www.ich.org/LOB/media/MEDIA417.pdf>>. Acesso em: 21 out. 2010.

49 INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL. **Orientação sobre validação de métodos analíticos**: DOQ-CGCRE-008. 2010. Disponível em: <[http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8\\_03.pdf](http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_03.pdf)>. Acesso em: 21 out. 2010.

50 FABER, N. M. Efficient computation of net analyte signal vector in inverse multivariate calibration models. **Analytical Chemistry**, v. 70, n. 23, p. 5108-5110, 1998.

51 RIBEIRO, D. B. M. **Desenvolvimento de metodologias analíticas multivariadas empregando espectroscopia Raman de baixa resolução amplificada por superfície**. 2009. 127 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

52 ROCHA, W. F. C. et al. Determination and validation of Nimesulide in pharmaceutical formulation by near infrared spectroscopy. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, n. 10, p. 1929-1936, 2010.

53 BRÁS, L. P. et al. Multiblock PLS as an approach to compare and combine NIR and MIR spectra in calibrations of soybean flour. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 75 n. 1, p. 91-99, 2005.

54 SARRAGUC, M. C.; LOPES, J. A. The use of net analyte signal (NAS) in near infrared spectroscopy pharmaceutical applications: interpretability and figures of merit. **Analytica Chimica Acta**, v. 642, n. 1-2, p. 179-185, 2009.

55 BLANCO, M. et al. Determination of low analyte concentrations by near-infrared spectroscopy: effect of spectral pretreatments and estimation of multivariate detection limits. **Analytica Chimica Acta**, v. 58, n. 2, p. 318-323, 2007.

56 LIU, L.; ARNOLD, M. A. Selectivity for glucose, glucose-6-phosphate, and pyruvate in ternary mixtures from the multivariate analysis of near-infrared spectra. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 393, n. 2, p. 669-677, 2009.

57 VALDERRAMA, P. **Avaliação de figuras de mérito em calibração multivariada na determinação de parâmetros de controle de qualidade em indústria alcooleira por espectroscopia no infravermelho próximo**. 2005. 128 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

58 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D6304**: determination of water in petroleum products, lubrication oils, and additives by coulometric Karl Fischer titration. West Conshohocken, 2007.