Espectroscopia Raman na medição de óleos lubrificantes automotivos

Daniel Queiroz da Silva.[1]; Landulfo Silveira Junior[1,2]; Marcos Tadeu Tavares Pacheco[1,2]

[1] Universidade Santa Cecília (UNISANTA), Santos – SP, Brasil
[2] Universidade Anhembi Morumbi (UAM), São José dos Campos – SP, Brasil

E-mail: engenheirodanielqueiroz@gmail.com

Resumo: A espectroscopia Raman utiliza a técnica do espalhamento da luz de modo a identificar as frequências vibracionais dos compostos e obter uma vasta quantidade de informações, fazer comparações e criar metodologias novas com rapidez e de forma não invasiva. O óleo lubrificante automotivo tem grande importância para o funcionamento do motor, porém apresenta diferenças entre a composição de óleos novos e usados. Neste trabalho foi verificada as diferenças espectrais entre óleos novos e usados com a técnica Raman e análise multidimensional PCA como ferramenta adicional, visando determinar as diferenças em função do tempo de uso. Foi constatado que o espectro Raman fornece informações relevantes para análise de óleos novos, porém apresenta limitações para a análise de óleos usados.

Palavras-chave: Espectroscopia Raman, óleo lubrificante automotivo, PCA.

Raman spectroscopy in the measurement of automotive lubricating oils

Abstract: Raman spectroscopy uses the scattering technique to measure the vibrational characteristics of compounds and helps to obtain a vast amount of information, make comparisons, and create new methodologies quickly and non-invasively. The automotive lubricating oil has great importance for the operation of the engine, however it presents differences in the composition between new and used oils. In this way, it was verified the Raman spectral diferences between new and used oils and multidimensional analysis PCA as an additional tool. It has been found that Raman can be a tool for the analysis of new oils, however it has certain limitations for the use of used oils.

Key Words: Raman spectroscopy, automotive lubricating oil, PCA.

Introdução

O efeito Raman foi um fenômeno verificado em 1928 pelo indiano C.V. Raman, e que ganhou o prêmio Nobel de Física em 1931 por esta descoberta [1]. A espectroscopia Raman é baseada na observação dos níveis de energia vibracional e rotacional das moléculas presentes na radiação espalhada, porém somente a partir de 1960, com o desenvolvimento dos lasers, que a técnica Raman se tornou uma ferramenta utilizável [2].

Segundo Pacheco (2013) [3], a espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva, não requer preparação de amostras, não usa reagentes e é adequada para medições de

processos em tempo real, permitindo análises promissoras para muitas áreas de produção e controle de qualidade.

O interior de um motor é um ambiente fechado e hostil e o óleo lubrificante tem grande importância para seu funcionamento, sendo responsável, entre outras coisas, pela criação de uma película protetora que tem a função de evitar o atrito de metal com metal, melhor a transferência de calor, as relações de viscosidade e pressão, e de viscosidade e temperatura e inibir o acúmulo de resíduos. Seu consumo aumentou 152% nos últimos 10 anos e a tecnologia nela empregada tem se aprimorado cada vez mais.

Objetivo

Este trabalho tem a finalidade de verificar a eficiência da técnica de espectroscopia Raman na identificação de diferenças na constituição de amostras de óleo lubrificante automotivo novos e usados e correlacionar a quilometragem com as variações espectrais ocorridas.

Material e Métodos

A coleta dos espectros Raman foi realizada nas dependências do Laboratório de Espectroscopia Vibracional do Centro de Inovação, Tecnologia e Educação - CITÉ da Universidade Anhembi Morumbi - UAM, situado no Parque Tecnológico de São José dos Campos, SP.

A condição do ambiente para realização do experimento foi temperatura de 20°C e sala escura. O processo de calibração ocorreu automaticamente ao iniciar o sistema onde foi efetuado um “checkup” e liberado posteriormente.

O espectrômetro Raman dispersivo utilizado foi o modelo P-1 da Lambda Solutions, Inc., MA, EUA (Figura 1).

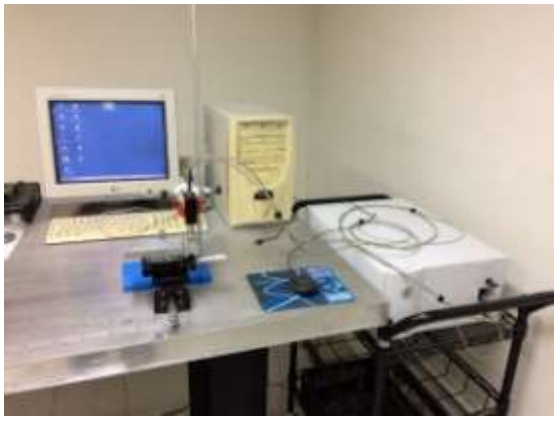

Figura 1. Espectrômetro Raman. Fonte: [4].

Os espectros de cada óleo foram coletados em triplicata, gerando arquivos com extensão TXT, sendo então submetidos ao processo de retirada da fluorescência conforme procedimento descrito por DA SILVA (2016) [5]. O espectro médio de cada triplicata foi obtido após a retirada dos picos de raios cósmicos, sendo finalmente normalizados pela área sob a curva (norma 1) e plotados para análise.

Resultados e Discussão

As Figuras 2 e 3 apresentam os espectros Raman dos óleos lubrificantes novos e usados na faixa de 400 a 1800 cm^{-1}, respectivamente. A letra "A" foi usada para os óleos novos, a "B" para os óleos usados, a "S" para óleos sintéticos e a "SS" para os óleos semissintéticos.

Os picos Raman dos óleos lubrificantes referem-se às vibrações moleculares do óleo básico, principalmente os hidrocarbonetos, e dos aditivos que o compõem.

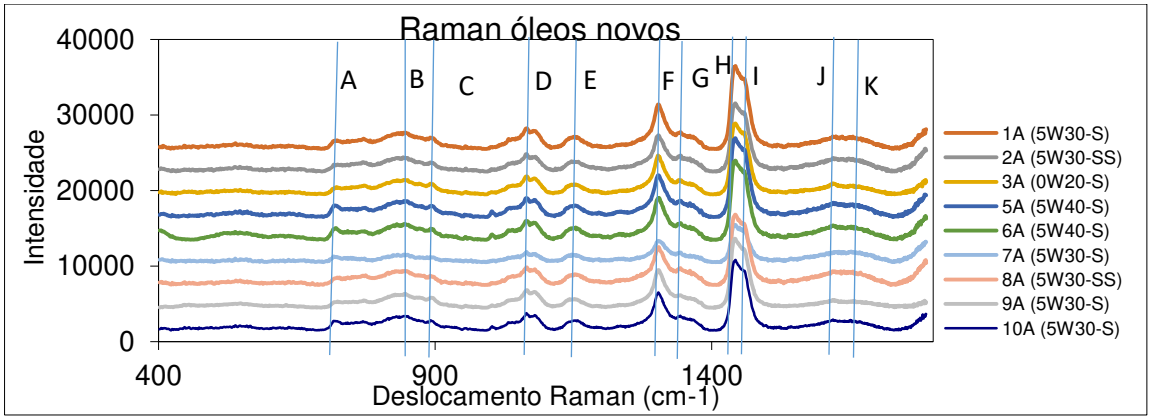

Figura 2. Espectros Raman dos óleos novos. Os espectros foram deslocados para melhor visualização.

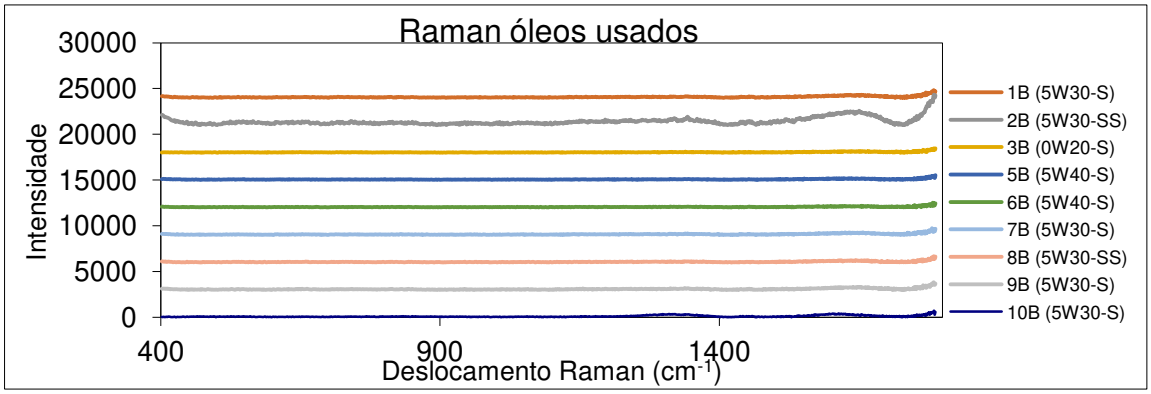

Figura 3. Espectros Raman dos óleos usados. Os espectros foram deslocados para melhor visualização.

O espectro Raman dos óleos novos, apesar de serem de marcas diferentes, apresentaram similaridades, e variações na intensidade de 8 a 48% entre os picos nas demarcações de A até K de acordo com a Figura 2, possivelmente devido as diferentes composições dos óleos.

Foi possível observar também que entre os óleos novos, 60% das amostras apresentaram o modo vibracional por estiramento, tanto simétrico quanto assimétrico, e os outros 40% o modo vibracional por deformação simétrico e assimétrico, variando entre os modos tesoura, balanço, abano e torção. Os picos B, C, D, G, J e K apresentaram modo vibracional por estiramento, e os picos A, E, F, H, I modo vibracional por deformação. Os maiores picos ocorreram em 1451 cm^{-1} e no intervalo entre 1441,8 e 1444,9 cm^{-1}, que correspondem às vibrações de deformação tesoura (angular) e torção (angular) de CH respectivamente [6].

Quanto aos óleos usados, observou-se uma grande diminuição dos picos Raman, com pequenas flutuações nos óleos 2B e 10B. Isso ocorreu devido ao extrapolamento da escala máxima nas medições devido a presença da fluorescência, sendo necessário diminuir a potência do laser na amostra a um nível que diminuísse a fluorescência, porém é mais difícil efetuar uma análise mais precisa devido à ausência de picos expressivos à baixa potência. Por esta razão, foi descartada a comparação entre o óleo novo e o óleo usado por meio dos espectros Raman.

Foi utilizado a ferramenta de análise dos componentes principais (PCA) nos dados Raman dos óleos usados de modo a encontrar correlações que pudessem indicar variações no óleo decorrentes do tempo de uso (quilometragem). O primeiro componente principal apresentou 78% da variação espectral com R^2 de 0,2207 (Figura 4). Os demais componentes principais foram desconsiderados pois não possuíam informação espectral relevante.

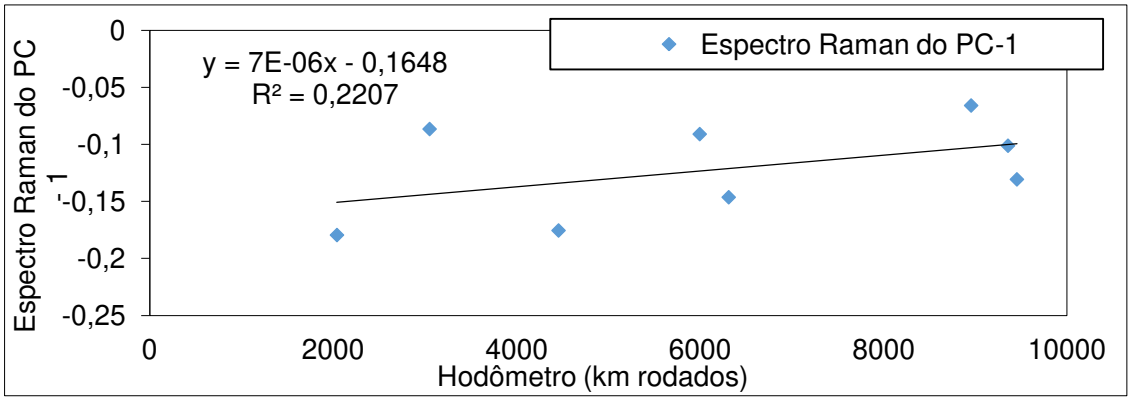

Figura 4. Correlação do Espectro Raman do PC-1 com a km rodados.

Foi observado uma tendência crescente entre o óleo usado e a quilometragem rodada para o PC-1, enquanto que não houve variação do PC-2 em função da quilometragem.

Conclusão

A análise de óleos novos por meio da espectroscopia Raman é excelente com possibilidades de comparações e correlações, porém a análise de óleos usados apresenta limitação devido à presença da fluorescência. Foi possível obter, utilizando a técnica PCA, uma fraca correlação dos dados do óleo usado com a quilometragem, porém o valor baixo R^2 pode ser decorrente da pouca quantidade de informação espectral devido à fluorescência (absorção).

O uso de um espectrômetro com comprimento de onda maior pode fornecer melhores dados dos óleos usados.

Outra alternativa seria a criação de metodologias para a diminuição da fluorescência, como por exemplo retirada do material particulado (carbonização), podendo ser por meio de uso de filtros, diluição ou processamento das amostras, entre outros.

Agradecimentos: Daniel Queiroz da Silva agradece ao Centro de Inovação, Tecnologia e Educação - CITÉ da Universidade Anhembi Morumbi por disponibilizar o uso do espectroscópio Raman.

Referências bibliográficas

1. NOBEL Foundation. Sir Chandrasekhara Venkata Raman - Biographical ed. Lundqvist Stig. - The Nobel Foundation, 2014. Site: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1930/raman-bio.html acesso em 04/07/2017.
2. DE MENDONÇA P. E. M. F.. O laser na Biologia - Pirassununga, SP: Revista Brasileira de Ensino de Fısica, 1998. - Janeiro: Vol. 20.
3. PACHECCO M. T. T. e MOREIRA L. M. M.. Raman Spectroscopy: New Perspectives for Its Clinical Application in Diagnosis - São José dos Campos: Photomedicine and Laser Surgery, 2013. - Outubro: Vol. 31.
4. DA SILVA D. Q. Análise da degradação de óleos lubrificantes automotivos pelas técnicas de espectroscopia Raman e UV-Vis. Santos: UNISANTA, 2017. 83p. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Santa Cecília, Santos, 2017.
5. DA SILVA D. Q. e PACHECO M. T. T. Ajuste da ordem de um polinômio como pré-requisito para remoção da fluorescência de uma amostra de hemoglobina obtida pela técnica Raman Dispersiva - Santos: UNISANTA, 2016. - 5° Encontro Nacional de Pós-graduação UNISANTA - ENPG: Vol. 5. 2016.
6. PICO Y. Chemical Analysis of Food: Techniques and Applications, 1.ed. pág.45-68. Elsevier Editora Ltda, 2012.