ISSN: 2594-6153

Degradação de Óleo lubrificante Mineral pós aquecimento durante 48 H: Análise por Espectroscopia Raman

Andressa Cristina de Mattos Bezerra[1], Marcos Tadeu T. Pacheco[1,2], Landulfo Silveira Jr.[2]

[1]Universidade Santa Cecília (UNISANTA), Santos, SP, Brasil.
[2]Centro de Inovação, Tecnologia e Educação (CITE), Universidade Anhembi Morumbi (UAM), São José dos Campos, SP, Brasil.

Email: landulfo.silveira@gmail.com; andressacmb@hotmail.com

Resumo: Dentre os três tipos de óleo lubrificante automotivo disponíveis no mercado, o óleo mineral é o que mais se aproxima do petróleo cru, apesar de passar por diversos processos de refino. Mesmo com a adição de aditivos para executar suas funções com maior êxito, o óleo sofre degradação devido ao aumento de temperatura durante o funcionamento do veículo. Diante disso foi avaliada a degradação térmica do óleo mineral em 48 h de aquecimento, através da técnica de espectroscopia Raman, a qual demonstrou ser capaz de identificar alterações decorrentes do processo de degradação.

Palavras-chave: óleo lubrificante mineral, aquecimento, degradação, espectroscopia Raman.

Mineral lubricating oil degradation after heating for 48 H: Raman spectroscopy analysis

Abstract: Among the three types of automotive lubricating oil available on the market, mineral oil is the closest to crude oil, despite undergoing various refining processes. Even with the addition of additives to perform its functions more successfully, the oil undergoes degradation due to temperature increase during vehicle operation. Therefore, the thermal degradation of mineral oil was evaluated at 48 h of heating, using the Raman spectroscopy technique, which demonstrated to be able to identify changes resulting from the degradation process.

Keywords: mineral lubricating oil, heating, degradation, Raman spectroscopy.

Introdução

Óleos lubrificantes automotivos tem como função reduzir o atrito entre as peças do motor, mantendo-o limpo através da suspensão das partículas de combustão, resfriar o motor, além de protegê-lo contra corrosão. Para atuar em veículos foram elaborados três tipos de óleo: mineral, semissintético e sintético. Oriundo do petróleo, o óleo mineral passa por diversos processos de refino, além da retirada de componentes indesejados como derivados de enxofre e nitrogênio. Sua composição química é basicamente hidrocarbonetos, podendo ser aromáticos, naftênicos e parafínicos. Para melhorar o desempenho do óleo no motor adicionam-se aditivos, os quais possuem diversas funções como:

- Anticorrosivos: protegem as superfícies metálicas;
- Antioxidantes: aumentam a resistência à oxidação;
- Antidesgaste: diminuem o desgaste entre as partes lubrificadas;

- Detergentes e dispersantes: limpam os acúmulos de impurezas nas peças além de evitar formação de borra;
- Redutores de fricção: reduzem o impacto entre os componentes do motor.

Além desses, outros aditivos como melhoradores de índice de viscosidade, bactericidas, corantes, antiferrugem, antiespumantes, também são adicionados ao óleo [2]. A quantidade de cada um é determinada pelas empresas produtoras, entre as principais brasileiras estão a Shell Brasil Petróleo LTDA., a Petrobras Distribuidora S.A. e a COSAN Lubrificantes e Especialidades S.A. Todo óleo produzido e usado passa por controle de qualidade, que é realizado pela Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis (ANP), através do seu Programa de Monitoramento dos Lubrificantes (PML), fiscalizando suas propriedades químicas como viscosidade, ponto de fulgor, identificando contaminantes através de espectroscopia de infravermelho e analisando teores de cálcio, fósforo, magnésio e zinco [1].

Sabe-se que durante o funcionamento do motor há um aumento na temperatura de operação, modificando as propriedades do óleo através de oxidação e degradação, o que requer troca do óleo para que possa operar em condições normais novamente. Para analisar a diferença entre a composição química do óleo novo e do óleo usado, utilizou-se a espectroscopia Raman que é uma técnica não invasiva, de rápidos resultados e de fácil interpretação. Ela permite identificar os compostos através dos picos gerados nos espectros, os quais são obtidos pela diferença entre o comprimento de onda da luz emitida e da luz espalhada [3].

Objetivo

Analisar a degradação de óleo lubrificante mineral através da espectroscopia Raman, após aquecê-lo por 48 h.

Materiais e Métodos

O experimento foi divido em duas etapas. A primeira foi no Laboratório de Operações Unitárias Oswaldo Bonfanti da Universidade Santa Cecília (UNISANTA), onde o óleo mineral da Linha Essencial SL 15W-40 da marca Lubrax [4] foi aquecido 8 h por dia durante 6 dias, com temperatura entre 120 e 150 ºC. Sabendo que o óleo mineral degrada a partir de 100 ºC o intuito foi simular uma viagem de aproximadamente 5.000 km, com velocidade média de 105 km/h.

Foram coletadas amostras antes e depois de cada ensaio, e ao final do experimento, as mesmas foram analisadas no Laboratório de Diagnóstico Óptico da Universidade Anhembi Morumbi, Parque Tecnológico de São José dos Campos, onde utilizou-se um espectrômetro Raman dispersivo (modelo P1, Lambda Solutions, Inc., MA, USA), com laser diodo de comprimento de onda 830 nm, potência 350 mW e resolução espectral de 4 cm^{-1} na faixa entre 400 e 1800 cm^{-1}. Os espectros médios das triplicatas tiveram sua fluorescência de fundo retirada e então foram plotados.

Resultados e Discussão

Na Figura 1 é possível analisar os espectros do óleo novo e do óleo após o aquecimento durante 48 h. A diferença entre eles é notável, evidenciando a degradação através dos principais picos, representados pelos números 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 9 detalhados na Tabela 1.

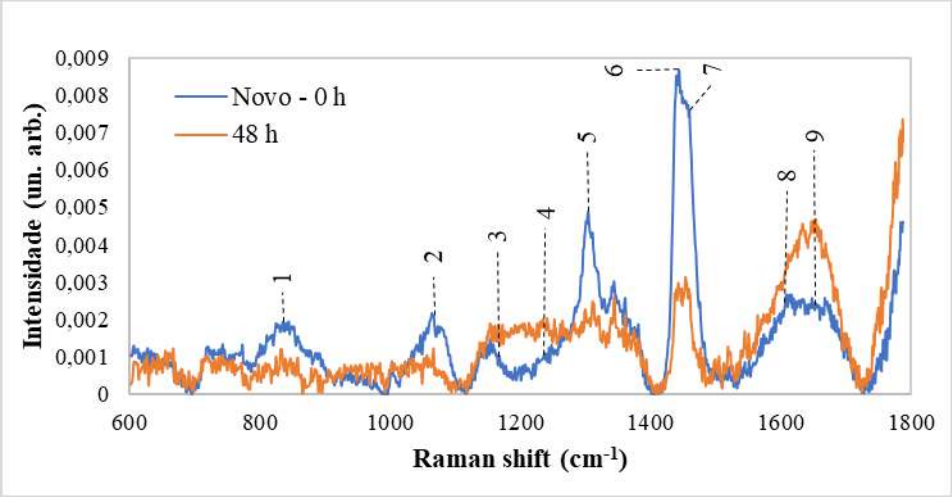

Figura 1 – Espectros do óleo mineral e seus principais picos.

Tabela 1 – Principais picos do óleo mineral que apresentaram degradação.

Posição do pico (cm^{-1})	Atribuição da vibração	Referência
1 - 835	Estiramento C-C e C-O	[5]
2 - 1065	Estiramento C-C	[6]
3 - 1166	C-H em anéis quenóides	[7]
4 - 1235	Estiramento C-C ou vibração de CH_2	[8]
5 - 1303	Torção de metileno em fase	[5]
6 - 1442	Deformação tesoura de metileno $\delta(CH_2)$	[9]
7 - 1458	Deformação assimétrica em CH_2	[10]
8 - 1606	Ligação anel aromático C-C	[10]
9 - 1655	Estiramento de dupla ligação *cis* ν(C=C)	[9]

A submissão do óleo lubrificante a altas temperaturas no interior do motor automotivo causa mudanças na composição química do óleo, podendo provocar má lubrificação, criação de compostos que se acumulam nas partes móveis ou mesmo modificam a viscosidade e a proteção que o óleo deveria promover, ocorrendo mau funcionamento no motor. O aumento de temperatura provoca reações entre os componentes do lubrificante e fenômenos como auto oxidação, oxipolimerização e decomposição termo-oxidativa, que ocorrem devido ao contato com oxigênio e à presença de radicais livres. Devido à decomposição desses radicais pode haver presença de aldeídos, ésteres, cetonas, entre outros compostos insaturados [10, 11]. Os picos 835, 1065, 1304, 1442 e 1458 cm^{-1}, que apresentam queda na intensidade, evidenciam a quebra de ligações químicas e consequente degradação do óleo. Na região de 1166 cm^{-1} ocorre a transformação de anéis benzóides em quenóides, onde o composto aromático da molécula perde uma de suas ligações duplas [12, 13]. O aumento de intensidade em 1606 cm^{-1} indica estiramento do anel aromático presente nessa região, enquanto em 1653 cm^{-1} o aumento na intensidade apresentado pode estar relacionado com a formação de dieno [14]. Estas alterações espectrais indicam processo de degradação em andamento e a espectroscopia Raman tem a capacidade de identificar sua ocorrência.

Conclusão

A espectroscopia Raman demonstrou ser eficiente para avaliar a degradação do óleo lubrificante mineral através da identificação dos principais picos que sofreram alterações decorrentes de pirólise. Foi observada a diminuição dos picos em 835, 1065, 1304, 1442 e 1458 cm^{-1} e o aumento dos picos em 1166, 1235, 1606 e 1653 cm^{-1} ao final de 48 h de experimento, confirmando a degradação de diversos componentes e ligações químicas.

Referências

[1] Camara M. A.; Peres B. R.; Christianini R. Z. **Manutenção de equipamentos: Óleos lubrificantes automotivos**. Universidade Estatual Paulista: Faculdade de Engenharia de Bauru. Bauru, 2010.

[2] ANP - Superintendência de Distribuição e Logística -SDL; **Boletim de Lubrificante**, Ano 3 n. 23, 2019.

[3] Da Silva, D. Q.; Silveira Jr, L.; Pacheco, M. T. T. **Espectroscopia Raman na medição de óleos lubrificantes automotivos**. Anais do Encontro Nacional de Pós-Graduação – VI ENPG v.1, p. 107-111, 2017.

[4] BR PETROBRAS, LUBRAX. **Lubrax Essencial SL**. Janeiro, 2017.

[5] Baeten, V.; Hourant, P.; Morales, M.T.; Aparicio, R. **Oil and fat classification by FT-Raman spectroscopy.** Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 46, n.7, P. 2638-2646, 1998.

[6] Orange, D et al. **Raman spectroscopy of crude oils and hydrocarbon fluid inclusions: A feasibility study.** The Geochemical Society. Special Publication, n. 5, p. 65-81, 1996.

[7] Müller, F. et al. **Desenvolvimento de membranas e filmes auto-suportados a partir de polianilina.** Polímeros, v. 21, n. 4, p. 259-264, 2011.

[8] Pearman, W. F. et al. **Surface-enhanced Raman spectroscopy for in situ measurements of signaling molecules (autoinducers) relevant to bacteria quorum sensing.** Applied Spectroscopy, v. 61, n. 12, p. 1295-1300, 2007. doi:10.1366/000370207783292244.

[9] Guzman, E.; Baeten, V.; Pierna, J. A. F; García-Mesa, J.A. **Application of low-resolution Raman spectroscopy for the analysis of oxidized olive oil.** Food Control, n. 22, p. 2036-2040, 2011.

[10] Barman, B. N. **Behavioral differences between group I and group II base oils during thermo-oxidative degradation.** Tribology International, v. 35, p. 15-26, 2002.

[11] Reda, S. Y; Carneiro, P. I. B. **Óleos e gorduras: Aplicações e implicações.** Revista Analytica, n. 27, p 60-67, 2007.

[12] Silva, K. F. R. et al. **Preparação e caracterização do compósito polianilina - prata.** Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros, Foz do Iguaçu, PR, Outubro/2009.

[13] Arsov, L. D.; Plieth, W.; Koßmehl, G. **Electrochemical and Raman spectroscopic study of polyaniline: Influence of the potential on the degradation of polyaniline.** Journal of Solid State Electrochemistry, v. 2, n. 5, p. 355-361, 1998.

[14] Alvarenga, B. R. et al. **Thermal stability assessment of vegetable oils by Raman spectroscopy and chemometrics.** Food Analytical Methods, v. 11, n. 7, p. 1969-1976, 2018.