ISSN: 2594-6153

Análise da Qualidade de Óleos Automotivos 2 Tempos (2T) Através da Espectroscopia Raman e por Análise de Componentes Principais (PCA)

Alexandre Tiago Martins[1], Ennio Ferraz Santana[1], Fabio Lourenço[1], Paulo Cesar da Silva Santos[1], Murilo Antunes Alves Lucindo[1], Landulfo Silveira Jr.[1,2]

[1.]Universidade Santa Cecília – UNISANTA, Rua Oswaldo Cruz, 277, Santos - SP, CEP 11045-907
[2.]Universidade Anhembi Morumbi – UAM, Rua Casa do Ator, 275, São Paulo, SP, CEP 04546-001

E-mail: alexandre.engenharia@yahoo.com

Resumo: A análise dos óleos lubrificantes para máquinas com ciclo 2 tempos é necessária a fim de prevenir possíveis falhas em um motor devido à má qualidade do óleo ou estar fora das especificações. Utilizou-se de seis amostras de óleo lubrificante 2 tempos e através da espectroscopia Raman, foi possível determinar alguns componentes de cada amostra. Relacionou-se então o resultado com a técnica de análise de componente principal (PCA) e conclui-se que com a técnica foi possível identificar os componentes de base das amostras, assim como diferenciar possíveis corantes e aditivos.

Palavras-chave: óleo lubrificante 2 tempos, espectroscopia Raman, análise de componente principal (PCA)

Quality Analysis of 2-Stroke (2T) Automotive Oils Through Raman Spectroscopy and Principal Component Analysis (PCA)

Abstract: The analysis of lubricating oils for 2-stroke cycle machines is necessary to prevent possible failures in an engine due to bad quality of the oil or being out of the specifications. Six samples of 2-stroke lubricating oil were used, and through Raman spectroscopy, it was possible to determine some components of each sample. The results were then related to the principal component analysis (PCA) technique, and it was concluded that with this technique, it was possible to identify the basic components of the samples, as well as differentiate possible dyes and additives.

Keywords: 2-stroke oil, Raman spectroscopy, principal component analysis (PCA)

Introdução

O motor de ciclo de Otto em 2 tempos (2T) é um motor de combustão interna que realiza as quatro fases do ciclo termodinâmico (admissão – compressão – explosão – exaustão) em dois movimentos lineares do pistão ou em uma volta completa da cambota. Distingue-se do motor de 4 tempos (4T) que realiza este processo em 4 movimentos do pistão ou duas voltas da cambota [1].

Na atualidade, existem variados tipos de óleo lubrificante para motores 2T como por exemplo óleo mineral (derivado de petróleo, recomendado para motores de baixa potência),

ISSN: 2594-6153

óleo vegetal (baseado em óleo de mamona ou rícino, recomendado para motores mais potentes e mais torque) e óleo sintético (que pode ser baseado em éster, com propriedade de adesão à superfície e baseado em viscosidade, não indicado para uso com o sistema *auto lube*), e óleo semissintético (misturado de óleo sintético com óleo mineral ou vegetal) [2].

O Instituto Americano de Petróleo (API – *American Petroleum Institute*) é o órgão que classifica os requisitos de desempenho e estabelece os níveis de qualidade para os óleos lubrificantes para motores 2T, 4T e diesel, óleo de engrenagens e combustíveis. A classificação API TC contempla um óleo capaz de lidar com problemas de pré-ignição (mais conhecidos por rateres) e desgaste no pistão [3].

A espectroscopia Raman é uma ferramenta que permite a detecção dos diferentes componentes orgânicos e inorgânicos nas mais diversas substâncias, incluindo óleos lubrificantes. É uma das poucas técnicas analíticas que podem identificar e caracterizar tanto elementos químicos como moléculas, sua estrutura química e a presença de contaminantes, isômeros, bem como realizar análise quantitativa comparada a padrões [4]. A técnica utiliza o fenômeno espalhamento inelástico da luz, que foi postulado pela primeira vez por Smekal em 1923 e observado pela primeira vez experimentalmente em 1928 por Raman e Krishnan. Desde então, a detecção do fenômeno tem sido referida como espectroscopia Raman [4].

Objetivo

O presente estudo teve por objetivo comparar e avaliar as diferenças na composição de óleos automotivos 2T de especificação API TC de seis marcas diferentes utilizando a espectroscopia Raman e análise de componente principal (PCA – *principal component analysis*).

Materiais e Métodos

Foram adquiridas seis amostras de óleos 2T (amostras CS, MT, LB, IP, GT, TX) em postos de vendas na cidade de Santos, SP.

As amostras foram submetidas a um espectrômetro Raman dispersivo (modelo CORA 5200, Anton Paar Brasil Ltda., São Paulo, SP), com comprimento de onda de excitação de 785 nm. Os espectros foram coletados na faixa espectral entre 400 cm^{-1} e 1800 cm^{-1}. Na Figura 1 é apresentado o digrama esquemático de um espectrômetro Raman dispersivo.

ISSN: 2594-6153

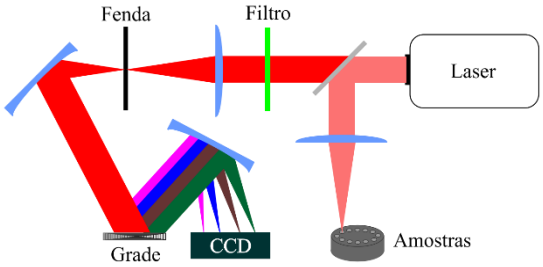


Figura 1 – Diagrama Esquemático de um Espectrômetro Raman Dispersivo.

Após a coleta, as amostras foram posicionadas em um receptáculo cilíndrico de alumínio com furos de 400 µL de volume. Na Tabela 1 são apresentados os detalhes referentes à potência do laser e tempo de leitura do espectro para cada amostra. Nas amostras cuja fluorescência impactava negativamente na coleta dos espectros Raman, a potência e o tempo de exposição foram ajustados.

Tabela 1 – Parâmetros de Coleta Utilizados em Cada Amostra Submetida ao Espectrômetro Raman.

Amostra	**Potência (mW)**	**Tempo de leitura (s)**
CS	50	0,5
MT	150	0,5
LB	50	0,5
IP	150	1
GT	450	1
TX	400	1

A correção da linha de base de cada espectro deu-se através do ajuste de um polinômio de ordem 5 aos pontos de mínimo de cada espectro e sua sequente subtração. Através do *software Chemoface* (www.ufla.br/chemoface) empregou-se a técnica PCA.

Resultados e Discussão

Ao analisar o aspecto cor dos óleos, as amostras CS, IP, LB e MT possuíam tonalidade vermelha, e os GT e TX tonalidade azul, de aparências distintas entre si. Devido ao comprimento de onda do espectrômetro Raman utilizado (infravermelho), houve fluorescência para os óleos de cor vermelha, sendo necessária a redução da potência do laser e diminuição também do tempo de ensaio. Na Figura 2 são apresentados os espectros Raman dos ensaios realizados.

ISSN: 2594-6153

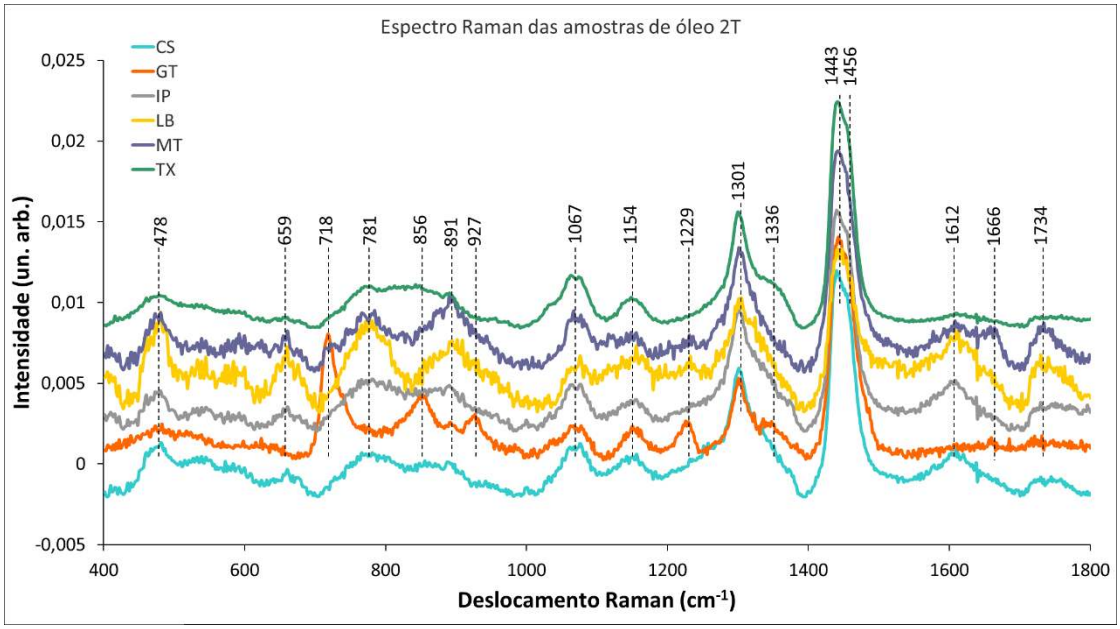


Figura 2 – Espectros Raman Para As Diferentes Amostras de Óleo 2t.

Todas as amostras apresentaram picos nas posições 1456, 1443, 1301 e 1067 cm^{-1}, indicando que estes picos estão relacionados às vibrações moleculares pertencentes ao óleo básico, correspondendo às ligações de C–C, CH_2 e CH_3.

Foram identificados adicionalmente picos nas posições 1666 e 1734 cm^{-1} nas amostras de MT e LB, que possuem correspondência sugerida a éster de ácido carboxílico (C=O–O).

Na amostra de óleo GT foi identificado um pico na região de 718 cm^{-1}, com correspondência próxima ao corante amarelo (hidróxido de ferro – $FeOH_2$).

Tabela 2 – Posições dos Picos nos Espectros e Possível Correlação.

Pico Raman (cm^{-1})	Óleo	Composto / Grupo funcional
478	Todos	Óxido de cobalto
718	GT e MT	Corante amarelo hidróxido de Fe_3 ou ferrugem
781	CS, IP, LB, MT e TX	C–C, C–H, CH_2/CH_3, alcanos sulfonatos
856	TX e GT	C–C, CH_3
891	Todos	C–C, CH_3
926	GT	Anéis aromáticos
1067	Todos	C–C, CH_3
1154	Todos	C–C, C–H, CH_2/CH_3, alcanos sulfonatos
1233	GT, MT e LB	C–O, CH_2/CH_3
1301	Todos	C–O, CH_2/CH_3
1336	GT	CH_2
1443	Todos	CH_2
1612	MT, LB, IP e CS	NH_2, anéis aromáticos
1667	MT e GT	C=C, NH_2, ácido carboxílico
1732	CS, IP, LB, MT e TX	C=C, NH_2, C=N, ácido carboxílico, éster

ISSN: 2594-6153

Realizou-se a análise PCA, a fim de se identificar picos comuns a diferentes amostras, demonstrando similaridades e diferenças de composições. Na Figura 3 é possível identificar que os picos em 1301 e 1443 cm^{-1} estão presentes em todas as amostras analisadas, indicando um componente comum, com correspondência provável para hidrocarbonetos olefínicos, provavelmente CH_2/CH_3. Também na Figura 4 foi possível identificar os picos nas posições 718 e 852 cm^{-1} para as amostras GT, que sugerem presença de hidróxido de Fe_3 (corante amarelo), possível relação com trimetilpentano (iso-octano), e presença de cálcio ou fósforo.

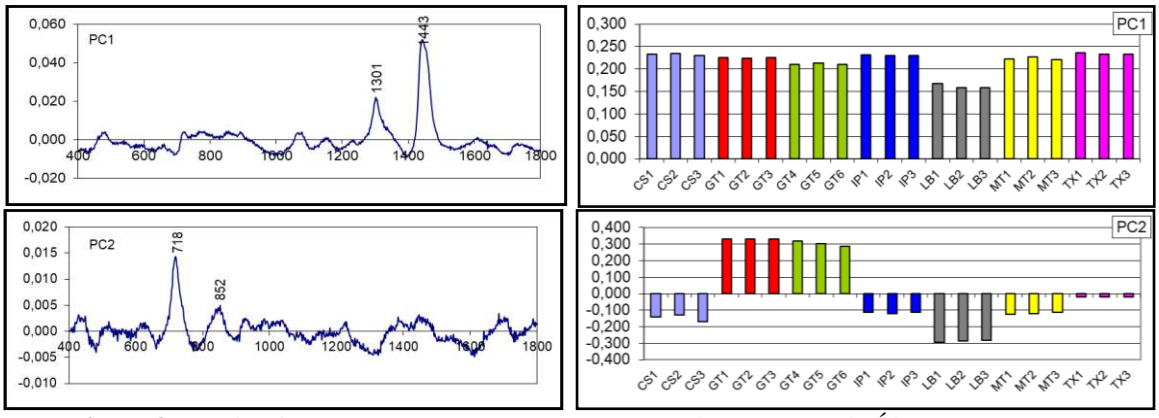


Figura 3 – Variáveis PCA (Pc1/Score1 E PC2/SCORE2) das Amostras de Óleo 2t.

Conclusões

Conclui-se que a espectroscopia Raman foi capaz de diferenciar os óleos 2T através de comparação dos picos presentes em cada uma das amostras, e a PCA pode demonstrar a presença de componentes de base na composição dos óleos (hidrocarbonetos olefínicos), além de sugestiva presença de corantes (hidróxido de Fe_3).

Referências:

1. Romina C, Oliveira D, Fernanda M, Vladmir TA - Tribological behavior of DLC films in space and automotive oil under boundary lubrication - Journal of Aerospace Engineering, Sciences and Applications, Jan. - Mar. 2012, Vol. IV, No 1.
2. Motul Expert [internet]. Brasil - [atualizado em em 2023 Jun. 12; citado em 2023 Ago. 29]. Disponível em https://motulexpert.com.br/motores.
3. Petromós [internet]. Brasil - [atualizado em 2023 Jun. 14; citado em 2023 Ago. 29]. Disponível em https://www.petromos.com/especificacoes-api.
4. Ewen S, Geoffry D. Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach © 2005 John Wiley & Sons, Ltd.