Unisanta Science and Technology, **2018, 3, July**
Published Online 2018 Vol.7 N°1 http://periodicos.unisanta.br/index.php/sat)

UNISANTA
Science and Technology
ISSN 2317-1316

Espectroscopia Raman utilizada na análise da degradação de óleos lubrificantes automotivos causada pela temperatura

Andressa Cristina de Mattos Bezerra[1], Landulfo Silveira Jr.[1,2], Marcos Tadeu Tavares Pacheco[1,2], Nelize Maria de Almeida Coelho[1], Dorotéa Vilanova Garcia[1]

[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

Received June, 2018
E-mail*:* andressacmb@hotmail.com

Resumo: Para garantir a segurança e o bom funcionamento dos veículos automotores, é necessário estar com a manutenção em dia. Visando o funcionamento correto do motor, manter a integridade das peças móveis e otimizar o seu desempenho, é exigido o uso de óleos lubrificantes com especificações adequadas a cada tipo de motor. A grande variedade de marcas, tipos e especificações de óleos ampliou o leque de opções ao consumidor, pois algumas marcas e tipos atendem ou mesmo superam as especificações dos fabricantes. Devido ao tempo de uso do automóvel, o óleo lubrificante vai perdendo suas propriedades de lubrificação e proteção, e sua troca é necessária, sendo que muitas vezes esta troca está baseada em fatores como coloração e viscosidade, ou até mesmo por recomendação do fabricante do automóvel. A fim de avaliar a degradação do óleo em função da temperatura a que está submetido, o trabalho teve como objetivo realizar uma avaliação preliminar da degradação de dois tipos de lubrificantes, sintético e semissintético de uma mesma marca, utilizando a espectroscopia Raman com excitação em 830 nm. Os resultados demostraram que foi possível identificar diferenças nas intensidades dos picos Raman em 1300 e 1440 cm^{-1}, atribuídos a vibração de torção de metileno ($-CH_2-$) e deformação CH_2/CH_3, respectivamente, após 16 h de aquecimento à temperatura média de 125,4 °C para as primeiras 8 h e 127,5 ºC para 8 h seguintes.
Palavras-chave: óleo lubrificante, espectroscopia Raman, degradação, temperatura.

Raman spectroscopy used in the analysis of the degradation of automotive lubricating oils due to temperature

Abstract: To ensure the safety and proper functioning of motor vehicles, it is necessary to be up to date. Aiming the correct operation of the engine, maintaining the integrity of the moving parts and optimizing its performance, it is required to use lubricating oils with specifications appropriate to each type of engine. The wide variety of brands, types and specifications of oils has widened the range of consumer options because some brands and types meet or even exceed manufacturers' specifications. Due to the time of use of the automobile, the lubricating oil loses its lubricity and protection properties, and its exchange is necessary, and this change is often based on factors such as color and viscosity, or even at the recommendation of the automobile manufacturer. In order to evaluate the degradation of the oil as a function of the temperature to which it is subjected, the work had as objective to carry out a preliminary evaluation of the degradation of two types of lubricants, synthetic and semi-synthetic of the same brand, using Raman spectroscopy with excitation in 830 nm. The results showed that it was possible to identify differences in the intensities of Raman peaks at 1300 and 1440 cm^{-1}, attributed to methylene torsion vibration ($-CH_2-$) and CH_2/CH_3 deformation, respectively, after 16 hours of heating at the mean temperature of 125,4 ° C for the first 8 hours and 127,5 ° C for the following hours.

Keywords: lubricating oil; Raman spectroscopy; degradation, temperature.

Copyright © 2018 ISESC.

1. Introdução

Oriundo do petróleo ou do laboratório, os óleos lubrificantes automotivos passam por diversos processos até serem comercializados. Eles podem ser classificados como minerais, semisssintéticos ou sintéticos e são indicados para os diversos motores, seja à gasolina, etanol, flex ou GNV (gás natural veicular). O primeiro é refinado em processos como destilação atmosférica e à vácuo para separar os componentes de acordo com sua volatilidade e peso molecular. Com temperaturas de ebulição em torno de 400 a 510 °C e compostos em sua maioria por mistura de hidrocarbonetos de C_{26} a C_{38}, parafínicos ou naftênicos, a presença de alguns contaminantes faz necessária a remoção com solventes [1]. Os semissintéticos ou óleos compostos são uma mistura do óleo mineral refinado com o sintético, com custo reduzido e ainda assim com algumas das boas características sintéticas agregadas [2]. Já os lubrificantes sintéticos possuem seu óleo base sintetizado em laboratório, com mínima quantidade de contaminantes [1], porém com maior custo de produção.

Os óleos necessitam de outros componentes para que operem suas funções corretamente, para isso são adicionados compostos químicos como os melhoradores de índice de viscosidade, os abaixadores do ponto de fluidez, os antioxidantes, os antidesgastes, os dispersantes e os detergentes [3], no intuito de melhorar as propriedades físicas e químicas tais como: índice de viscosidade, ponto de fluidez, estabilidade a oxidação, corrosão, etc. [3]. Para diferenciá-los foram criadas classificações baseadas em sua principal propriedade, a viscosidade, definida como a resistência que um fluido apresenta ao escoar a uma determinada temperatura [3]. A norma SAE (feita pela Society Automotive Engineers) é a mais antiga, porém mais utilizada, e define faixas de viscosidade, desconsiderando o desempenho dos óleos lubrificantes nos motores [4]. Desta, surgiram 11 classificações: SAE 0W, 5W, 10W, 15W, 20W, 25W, 20, 30, 40, 50 e 60. O número seguido pelo "W', corresponde à 'winter' (inverno), indica viscosidades determinadas a 0 ºC, sugerindo o uso para baixas temperaturas, enquanto que os números desacompanhados de letra são recomendados para temperaturas mais altas [3, 4]. Por conta dos aditivos foi possível otimizar esses óleos e conseguir os denominados multiviscosos ou multigraus, como SAE 0W20, SAE 15W40, SAE 5W30, SAE 10W40, que apresentam fluidez em baixas temperaturas, facilitando a partida do motor, e são viscosos o suficiente a altas temperaturas [4]. Além dessa, há a classificação API (*American Petroleum Institute*) que se baseia nos desempenhos que deveriam ser atingidos, enquanto que a ACEA (*Association des Constructeurs Européens de l´Automobile*) associa alguns testes da classificação API e ensaios de laboratório, e a JASO (*Japanese Automobile Standards Organization*) que ressalta os lubrificantes para motores dois tempos [4].

No setor automotivo o uso de lubrificantes se faz necessário no motor para diminuir o atrito entre as peças, prolongar sua vida útil e de seus componentes através da formação de uma película entre eles e consequentemente otimizar seu desempenho. Apesar da recomendação dos fabricantes de motores e dos fabricantes de lubrificantes, o uso indevido pode provocar desgaste, aumento de temperatura e mau funcionamento do motor, gerando alto custo de manutenção além de poluir o meio ambiente, o solo, a água e o ar. A contaminação por combustível ou água dentro do motor pode provocar reações de oxidação que naturalmente geram compostos tóxicos [5], além da existência de metais pesados que o tornam perigosos. O descarte desses óleos, de acordo com as portarias 125, 126, 127 e 128/99 da ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis), deve ser feito através da coleta pelos próprios produtes e importadores, podendo reutilizá-los após o processo de rerefino [6].

O Programa de Monitoramento de Lubrificantes da ANP realiza testes de qualidade nos produtos comercializados através das medições de viscosidade cinemática e dinâmica, avaliação de ponto de fulgor e também utiliza a espectroscopia de infravermelho para detecctar produtos indesejáveis [7]. Técnicas óticas, de absorção e espalhamento de luz, como infravermelho e Raman respectivamente, já foram aplicadas para o estudo desse tipo de óleo [2, 5] , demonstrando eficiência na identificação dos grupos moleculares e do tipo de vibração [2]. Ambas permitem obter resultados quase que instantâneos, de forma não destrutiva, não invasiva e sem necessidade de preparo da amostra. Apesar da eficiência, a espectroscopia Raman sobressai no quesito utilidade, pois diferente do infravermelho que necessita mesma frequência entre a radiação incidida e a molécula a ser excitada, o espalhamento Raman provoca polarização temporária da molécula incidida, criando uma diferença entre o estado fundamental e o excitado, facilitano a identificação da molécula [5]. Esta técnica também permite a fácil caracterização de sistemas inorgânicos pelo fato de que soluções aquosas são capazes de serem identificadas, pois a água não gera espectro [8].

Devido o uso contínuo do motor e à alta temperatura e pressão de operação, é necessário trocar o óleo de acordo com as recomedações do fabricante, seja pela quilometragem rodada ou pelo tempo de uso pois suas propriedades são diferentes das iniciais.

A fim de monitorar a qualidade dos óleos lubrificantes automotivos usados, o presente trabalho tem como objetivo analisar a degradação de dois modelos,

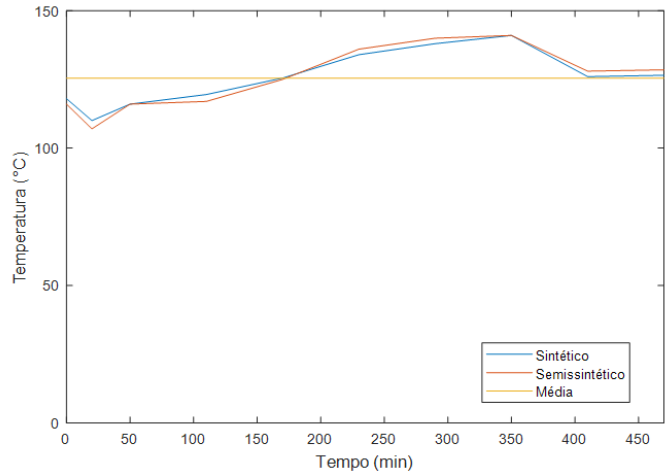
Copyright © 2018 ISESC

sendo um sintético e o outro semissintético, através da técnica de espectroscopia Raman após 16 h de aquecimento em temperatura média de de 125,4 °C para as primeiras 8 h e 127,5 ºC para as horas seguintes, e verificar se as condições impostas para a troca de óleo dos motores são reais ou apenas comerciais.

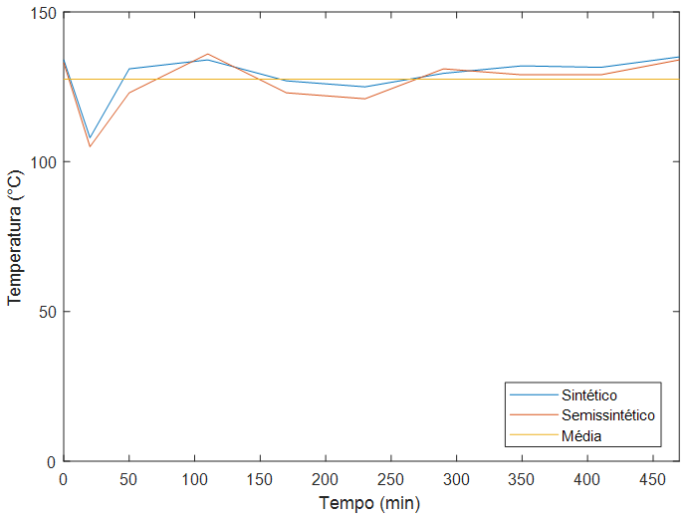
2. Material e Métodos

Foram adquiridos em um posto de combustível os óleos lubrificantes do tipo sintético Lubrax Valora SAE 5W30, com densidade de 0,849 a 20/4°C [9] e semissintético Lubrax Tecno SAE 15W40, com densidade de 0,8756 a 20/4°C [10], ambos comercializados pela Petrobras Distribuidora S/A (Duque de Caxias, RJ). No Laboratório de Operações Unitárias Oswaldo Bonfanti da Universidade Santa Cecília (Santos, SP), amostras de 50 mL foram aquecidas em béqueres, por um período de 16 h em temperatura média de 129 °C, utilizando uma chapa elétrica (modelo Q261-22, Quimis Aparelhos Científicos Ltda, Diadema, São Paulo).

A verificação de temperatura foi realizada através de um termômetro de mercúrio, e esta temperatura medida a cada 1 h foi plotada no *software* MatLab (R2017a, The Mathworks Inc, Natick, MA, EUA), ilustrada na Figura 1. Através do gráfico foi possível observar a temperatura média de 125,4 °C para as primeiras 8 h de aquecimento, enquanto que nas 8 h seguintes a média sobe para 127,5 °C.



(A)



(B)

Figura 1. (A) Variação da temperatura ao longo de 8 h de aquecimento **(B)** Variação ao longo das 8 h seguintes de aquecimento.

Copyright © 2018 ISESC

Foram obtidas 3 amostragens de cada tipo de óleo durante o aquecimento, sendo uma de óleo antes de iniciar (novo), uma amostra coletada após 8 h de aquecimento e outra coletada após 16 h, totalizando 6 amostragens. Estas amostras foram acondicionadas em frascos âmbar limpos e submetidas à espectroscopia Raman no Laboratório de Diagnóstico Óptico do Parque Tecnológico de São José dos Campos (São José dos Campos, SP).

Utilizou-se um espectrômetro Raman dispersivo (modelo Dimension P-1, Lambda Solutions, Inc., Waltham, MA, EUA) conforme Figura 2, que opera um laser de diodo multimodo estabilizado, sintonizado em 830 nm (infravermelho próximo), obtendo-se na saída do sistema óptico cerca de 350 mW em 830 nm (detalhes do equipamento e processamento dos espectros é dada na referência de Bezerra et al. [11]).

Foram realizadas triplicatas para cada amostra. Após a coleta, cada espectro foi pré-processado para retirada da fluorescência de fundo (*background*) pelo método "*modpoly*" [12], que contempla o ajuste de uma função polinomial de 7ª ordem na linha de base do espectro e posterior subtração.

Os raios cósmicos existentes foram removidos manualmente para que pudesse ser calculado o espectro médio, e então foi feita a normalização dos dados pela área sob a curva (norma 1) para comparação entre os grupos.

3. Resultados e Discussões

As Figuras 3 e 4 mostram os espectros Raman das amostras de óleo sintético e semi-sintético nos tempos de 0 (novo), 8 e 16 h após aquecimento a temperatura média de 125,4 e 127,5 °C respectivamente, onde foi possível verificar mudanças nas intensidades dos picos em 1302 e 1440 cm^{-1}, tanto para o óleo sintético como para o semi-sintético.

No pico de 1440 cm^{-1} ocorrem dois tipos de vibração molecular: uma por torção (angular) e outra por tesoura (angular) do $-CH_2-$. Já o pico em 1302 cm^{-1} é atribuído à torção do metileno ($-CH_2-$) [2, 13].

As diferenças de intensidades foram mais evidentes para o óleo semi-sintético, tanto no pico em 1302 cm^{-1} quanto no pico em 1440 cm^{-1}.

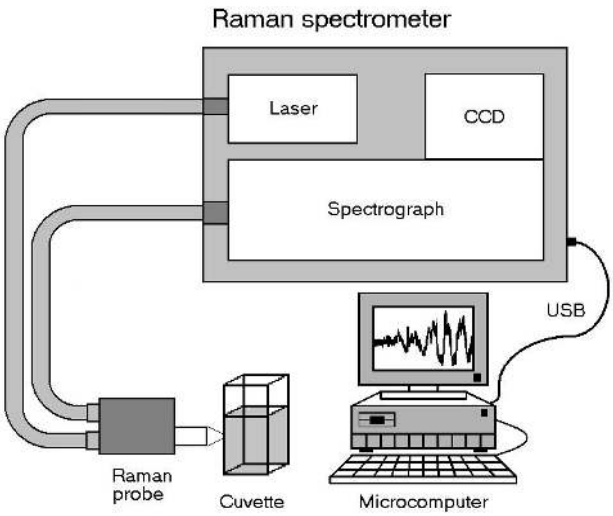


Figura 2. Figura esquemática do espectrômetro Raman e da cubeta utilizada para a coleta de dados espectrais das amostras de óleo.

Copyright © 2018 ISESC

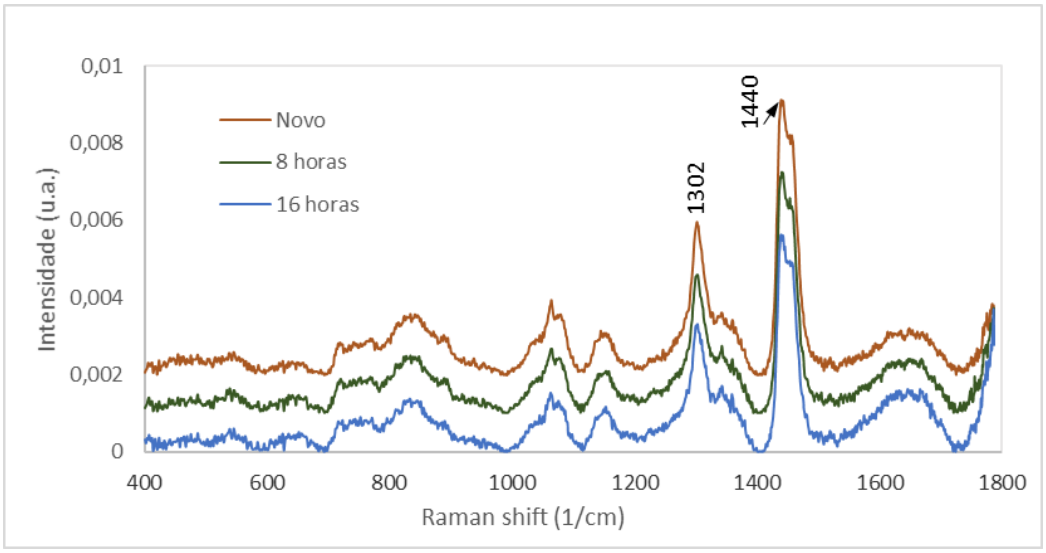


Figura 3. Espectros Raman das amostras de óleo sintético nas temperaturas T = 0, 8 h e 16 h de aquecimento.

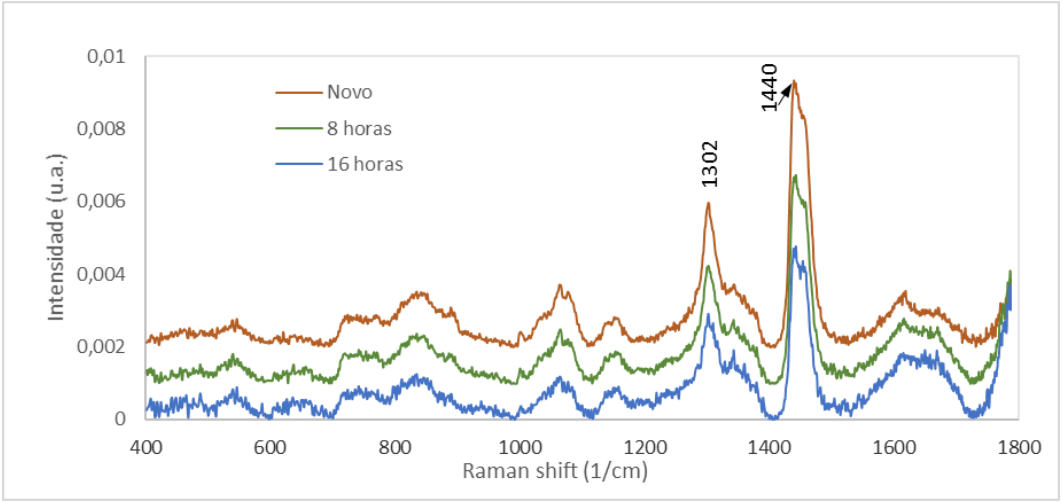


Figura 4. Espectros Raman das amostras de óleo semissintético nas temperaturas T = 0, 8 h e 16 h de aquecimento**.**

Hidrocarbonetos tendem a oxidar por processo autocatalítico e o aumento de temperatura acelera isso, onde ligações complexas tendem a ser simplificadas através de reações em cadeia, geração de radicais livres e ramificação de cadeia [14]. Além disso, acima de 100 ºC, hidroperóxidos se decompõem e transformam-se em produtos voláteis e não voláteis [15].

Como exemplo tem-se carboxílicos e alcóois, que poderiam causar o aumento de intensidade em alguns picos, os quais eram pouco significativos sem aquecimento. Para futuros trabalhos é interessante analisar a degradação desses lubrificantes durante um período maior de aquecimento, em diferentes temperaturas.

Copyright © 2018 ISESC

4. Conclusão

Apesar da grande quantidade de pigmentos que geram fluorescência nos espectros, depois de tratá-los é possível verificar diferenças siginificativas nas intensidades dos picos em torno de 1300 e 1440 cm^{-1}, permitindo identificar os grupos moleculares e os tipos de vibração (modos de deformação tesoura e torção $-CH_2$). É sugerido que a maior diferença entre as intensidades nos picos do óleo semissintético comparativamente ao sintético se dê pela sua composição molecular, visto que componentes minerais tendem a sofrer degradação mais rápido, porém as justificativas para isto ainda estão sob investigação. A técnica Raman, por ser não invasiva e não destrutiva, demonstrou ser eficiente na identificação da degradação dos óleos lubrificantes, pois manteve as propriedades das amostras.

Referências

[1] De Oliveira e Silva, A. E. **Monografia Transposição didática: a química dos óleos lubrificantes**. Universidade de Brasília, Instituto de Química. 2011.

[2] Da Silva D. Q. **Análise da degradação de óleos lubrificantes automotivos pelas técnicas de espectroscopia Raman e UV-Vis**. 2016. 83p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Mestrado em Engenharia Mecânica, Universidade de Santa Cecília, Santos, 2017.

[3] Belmiro, P. N., Carreteiro, R. P.; **Lubrificantes e Lubrificação Industrial**. Rio de Janeiro: Interciência, 504 p. 2006.

[4] Kimura, R. K. **Uso da técnica de análise de óleo lubrificante em motores diesel estacionários, utilizando-se misturas de biodiesel e diferentes níveis de contaminação do lubrificante**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Ilha Solteira. 129 p. 2010.

[5] Borges Neto, W. **Parâmetros de qualidade de lubrificantes e óleo de oliva através de espectroscopia vibracional, calibração multivariada e seleção de variáveis**. Tese de Doutorado. Universidade de Campinas. 2005.

[6] Herweg, A. M., Bezerra, L. A., Lavaca Filho, L. A. **Armazenagem, recuperação e descarte de óleos lubrificantes.** Faculdade de Engenharia de Bauru. 2010.

[7] ANP, Agência Nacional de Petróleo e Biocombustíveis. **Boletim Programa de Monitoramento de Lubrificantes**, n.2. Julho de 2018.

[8] Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5 ed. São Paulo: Bookman, 2002.

[9] Petrobras Distribuidora S/A, **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos – FISPQ**. Lubrax tecno, 2016.

[10] Petrobras Distribuidora S/A, **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos – FISPQ**. Lubrax tecno, 2015.

[11] Bezerra, A.C.M, Silva, D.O., Matos, G.H.M, Santos Jr., J.P., Borges, C.N., Silveira Jr., L., Pacheco, M.T.T. **Quantification of anhydrous ethanol and detection of adulterants in commercial Brazilian gasoline by Raman spectroscopy**. Instrumentation Science & Technology. DOI: 10.1080/10739149.2018.1470535. 2018.

Copyright © 2018 ISESC