

# Monitorização da condição do petróleo (OCM) com espectroscopia FTIR – Comparação, desafios e soluções



Christoph Schneidhofer  
AC2T research GmbH, Wiener Neustadt, Áustria  
[christoph.schneidhofer@ac2t.at](mailto:christoph.schneidhofer@ac2t.at)

Franz Novotny-Farkas  
Lubex Consulting eU, Viena, Áustria

Thomas Feischl, Niklas Christensson  
eralytics GmbH, Viena, Áustria

Karl Adam  
voestalpine Stahl GmbH, Linz, Áustria

## Resumo

A espectroscopia FTIR apresenta-se como uma ferramenta poderosa para a obtenção de informação sobre a condição do óleo lubrificante, sendo, por isso, essencial em estratégias de manutenção preditiva e proativa. A aplicabilidade e os desafios do método são investigados em diversas amostras de petróleo, tanto em estado fresco como envelhecido artificialmente, bem como em óleos em serviço provenientes de campo. De um modo geral, estes resultados reforçam a robustez e aplicabilidade dos métodos utilizados e fornecem informações valiosas para a caracterização e avaliação dos processos de envelhecimento. Este estudo contribui significativamente para a utilização de técnicas analíticas de fácil acesso nesta área e apresenta soluções práticas para a monitorização e manutenção do óleo e, conseqüentemente, das condições da máquina.

## 1. Introdução

A monitorização da condição do óleo é essencial em estratégias de manutenção preditiva e proativa, permitindo informações valiosas sobre a saúde do equipamento e o desempenho do lubrificante. Ao utilizar dados da condição do óleo, os planos de manutenção podem ser ajustados para otimizar o tempo de atividade do equipamento, evitar paragens não planeadas e prolongar a vida útil das máquinas, bem como dos lubrificantes em utilização [1], [2].

Têm sido realizados inúmeros estudos sobre os efeitos da degradação do petróleo nas propriedades físico-químicas ou no desempenho tribológico. Na maioria dos casos, as amostras de óleo são envelhecidas artificialmente em condições laboratoriais, utilizando diversos métodos. Verificou-se que a degradação é responsável por uma maior acidez, maior oxidação e viscosidade, menor atividade dos aditivos e formação de subprodutos [3], [4], [5], [6]. A contaminação com água ou partículas metálicas é também conhecida por ter efeitos nocivos e aumentar a degradação do óleo [3]. Durante a combustão, o combustível é oxidado, formando água e dióxido de carbono a temperaturas elevadas. A combustão incompleta, especialmente durante o aquecimento do motor, pode levar a uma série de subprodutos. A oxidação parcial do combustível pode levar à dissolução de ésteres, cetonas, ácidos carboxílicos e outras substâncias no óleo lubrificante. Em particular, os ácidos carboxílicos aumentam a

Acidificação do óleo é tipicamente neutralizada pela reserva básica do óleo. As reações com o azoto proveniente do ar de combustão podem levar à nitratação, formando principalmente óxidos de azoto. Os combustíveis pesados contendo enxofre podem levar à formação de  $\text{SO}_2$  e  $\text{SO}_3$  resultando na sulfatação do óleo lubrificante [1], [7]. A espectroscopia no infravermelho médio ou espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) está a tornar-se uma importante ferramenta analítica no campo da monitorização da condição dos lubrificantes, oferecendo a capacidade de monitorizar uma vasta gama de grupos funcionais associados a alterações químicas nos lubrificantes. Com uma única medição e em segundos, podem ser determinados simultaneamente múltiplos processos de degradação, como a oxidação ou a depleção de aditivos. Isto permite que a qualidade global dos lubrificantes seja avaliada e que sejam tomadas decisões informadas sobre a necessidade de substituição do lubrificante. Entre outras coisas, as ferramentas FTIR fornecem informações sobre as tendências de fuligem, humidade, glicol, estado oxidativo, aditivos antidesgaste e nitratação, entre outras medidas [8]. É fornecida uma diretriz muito útil de acordo com a norma ASTM E2412 [9]. Além disso, propriedades como o Índice de Acidez Total (TAN) ou o Índice de Basicidade Total (TBN) podem ser previstas a partir do espectro de infravermelhos registado [8], [10]. O TAN mede o nível de acidez do óleo resultante do processo de oxidação. À medida que o óleo envelhece e sofre processos térmicos

Sob stress, a sua estrutura molecular começa a decompor-se, levando à formação de subprodutos ácidos. Estes ácidos podem acelerar a corrosão, degradar o desempenho do lubrificante e comprometer a integridade do equipamento. Consequentemente, a monitorização dos níveis de TAN fornece informações valiosas sobre a extensão da degradação do petróleo, permitindo medidas proativas para mitigar potenciais danos e prevenir falhas dispendiosas no equipamento. Em contraste, o Número de Base Total (TBN) mede a alcalinidade e a reserva alcalina de um lubrificante para neutralizar os ácidos e manter a estabilidade química. À medida que o óleo envelhece e reage com os contaminantes e subprodutos da combustão, a sua alcalinidade diminui gradualmente, reduzindo a sua capacidade de neutralizar compostos ácidos. A monitorização dos níveis de TBN permite aos profissionais de manutenção avaliar a reserva alcalina restante do óleo e prever a sua vida útil restante. Valores decrescentes de TBN sinalizam

o esgotamento dos aditivos e o início da degradação do lubrificante, realçando a necessidade de intervenções de manutenção proativas, como a reposição de aditivos ou a substituição do óleo, para evitar o desgaste acelerado, a corrosão e os danos no equipamento. Tanto o TAN como o TBN são medidos classicamente por titulação. No entanto, a Espectroscopia de Infravermelhos por Transformada de Fourier (FTIR) – uma poderosa técnica analítica utilizada para avaliar a composição química e a condição dos óleos lubrificantes – oferece uma alternativa muito interessante. A análise quimiométrica com FTIR envolve métodos estatísticos para analisar espectros e prever parâmetros como a concentração ou a composição de substâncias. Ao correlacionar padrões espectrais com dados conhecidos, os modelos quimiométricos podem prever com precisão várias propriedades. Esta técnica pode ser aplicada de forma fácil e rápida para estimar o TAN e o TBN e pode ser determinada simultaneamente com os aditivos e a condição química. [2]

Nos laboratórios modernos, os espectrómetros FTIR são frequentemente utilizados devido às claras vantagens que oferecem em termos de elevada relação sinal-ruído. Existem diversas marcas e tipos de espectrómetros de laboratório disponíveis no mercado. Estes analisadores são geralmente de uso geral e não específicos para nenhuma aplicação. O operador necessita frequentemente de calibrá-los e definir os parâmetros necessários. A era **oil de especificação** O dispositivo, por outro lado, é um espectrómetro FTIR portátil especificamente concebido para medir lubrificantes novos e em serviço, com todos os padrões relevantes pré-programados.

Neste estudo foi utilizado um espectrómetro FTIR (espectrómetro de infravermelhos com transformada de Fourier) de laboratório convencional e o espectrómetro portátil “Oil”

Era da monitorização de condição por FTIR **óleo de especificação** Os resultados são comparados com base em óleos industriais selecionados, em condições de óleo novo, usado e envelhecido. Discute-se uma análise crítica das normas disponíveis e da sua aplicabilidade aos lubrificantes, bem como a determinação dos índices TAN e TBN utilizando a análise quimiométrica com FTIR, envolvendo métodos estatísticos.

## 2. Abordagem e métodos

### 2.1. Amostras de óleo

Para estas investigações foram seleccionados nove lubrificantes industriais, complementados por três a quatro amostras adicionais para cada lubrificante, as quais foram envelhecidas artificialmente utilizando métodos específicos para cada tipo de lubrificante (ver 2.2). Por fim, foram adicionadas amostras de lubrificantes em serviço do mesmo tipo à matriz de amostras, resultando num total de 67 amostras. A Tabela 1 apresenta uma visão geral do número de amostras em cada categoria e tipo de óleo.

A Tabela 2 lista os óleos usados ou em serviço investigados, incluindo a categoria, o tipo de óleo base, bem como o aspeto, a cor e o odor. Os óleos de motor são parcialmente caracterizados por uma forte contaminação por fuligem. Alguns óleos de engrenagens apresentaram sedimentação de contaminantes devido à contaminação por partículas provenientes do desgaste.

Tabela 1: Visão geral das amostras

Tipo de óleo	Motor Óleo	Engrenagem Óleo	Hidráulico óleo
Óleo fresco	2	3	4
Em serviço óleos	6	12	8
Artificialmente óleos envelhecidos	8	12	12
Total: 67 amostras			

### 2.2. Alteração artificial do óleo

Todos os óleos novos considerados foram envelhecidos artificialmente para explorar a vida útil do lubrificante. A degradação aplicada concentrou-se no envelhecimento termo-oxidativo. Foram realizados vários testes preliminares para determinar a duração e os parâmetros corretos. Foi utilizado um método modificado de acordo com o método B da norma CEC-L-48-A-00 [11] para os óleos de engrenagem e de motor. Para os óleos hidráulicos foi utilizado um aparelho de ensaio de acordo com a norma ASTM D2272 [12], o ensaio RPVOT. Para simular as condições reais de funcionamento, adicionou-se uma certa quantidade de água, dependendo da amostra, e a temperatura foi ajustada em conformidade.

Tabela 2: Lista de óleos em serviço, incluindo aspeto, cor e odor.

Tipo de óleo	Código de exemplo	Classe de viscosidade	Óleo base	Aspeto	Cor	Odor
<b>Motor</b> óleos	EO-A-U1	SAE 10W40	mineral	fuligem forte	preto	típico
	EO-A-U2	SAE 10W40	mineral	fuligem forte	preto	típico
	EO-A-U3	SAE 10W40	mineral	fuligem forte	preto	típico
	EO-B-U1	SAE 10W40	mineral	sedimentos fortes	castanho	típico
	EO-B-U2	SAE 10W40	mineral	sedimento leve	castanho	típico
	EO-B-U3	SAE 10W40	mineral	sedimento leve	castanho	típico
<b>Engrenagem</b> óleos	GO-A-U1	ISO VG 150	mineral	sedimento leve	castanho	típico
	GO-A-U2	ISO VG 150	mineral	sedimento leve	castanho-avermelhado	típico
	GO-A-U3	ISO VG 150	mineral	sedimentos fortes	marrom escuro	típico
	GO-B-U1	ISO VG 220	mineral	sedimento	castanho	típico
	GO-B-U2	ISO VG 220	mineral	sedimento	castanho-avermelhado	típico
	GO-B-U3	ISO VG 220	mineral	sedimentos fortes	castanho-avermelhado	típico
	GO-B-U4	ISO VG 220	mineral	claro	marrom escuro	típico
	GO-C-U1	ISO VG 460	mineral	claro	castanho-avermelhado	típico
	GO-C-U2	ISO VG 460	mineral	sedimentos fortes	marrom escuro	típico
	GO-C-U3	ISO VG 460	mineral	sedimentos fortes	marrom escuro	típico
	GO-C-U4	ISO VG 460	mineral	sedimentos fortes	marrom escuro	típico
	GO-C-U5	ISO VG 460	mineral	sedimentos fortes	marrom escuro	típico
<b>Hidráulico</b> óleos	HO-A-U1	ISO VG 46	mineral	claro	castanho	típico
	HO-A-U2	ISO VG 46	mineral	claro	castanho claro	típico
	HO-A-U3	ISO VG 46	mineral	claro	castanho claro	típico
	HO-A-U4	ISO VG 46	mineral	claro	castanho claro	típico
	HO-B-U1	ISO VG 46	mineral	claro	verde	típico
	HO-B-U2	ISO VG 46	mineral	claro	verde	típico
	HO-C-U1	ISO VG 46	éster	claro	amarelo	típico
	HO-D-U1	ISO VG 46	éster	claro	amarelo	típico

A Tabela 3 resume as condições de alteração artificial aplicadas aos óleos de motor e aos óleos de engrenagem. Os óleos de motor foram degradados a uma temperatura de 160 °C durante um período até 16 dias (384 h) e os óleos de engrenagem foram envelhecidos a 121 °C até 20 dias (480 h).

Tabela 3 Parâmetros para "CEC" para óleos de engrenagens e óleos de motor:

Parâmetro	Óleo de motor	Óleo de engrenagem
Quantidade de óleo	100 mL	
Taxa de fluxo de ar	10 L/h	
Temperatura de teste	160°C	121°C
Duração	4, 8, 12, 16 dias	7, 13, 16, 20 dias

A Tabela 4 resume as condições da alteração artificial aplicada aos óleos hidráulicos. As experiências foram realizadas a uma temperatura de 95 °C num copo de pressão com adição de água, dependendo do tipo de óleo base.

Tabela 4: Parâmetros para o "RPVOT" para óleos hidráulicos:

Parâmetro	Óleo mineral	Éster
Quantidade de óleo	100 g + água	
Água adicionada	0,10%	0,50%
Pressão inicial	6,2 bar	
Temperatura de teste	95°C	
Duração	4, 8 dias	

### 2.3. Espectrómetro FTIR e análise de óleo

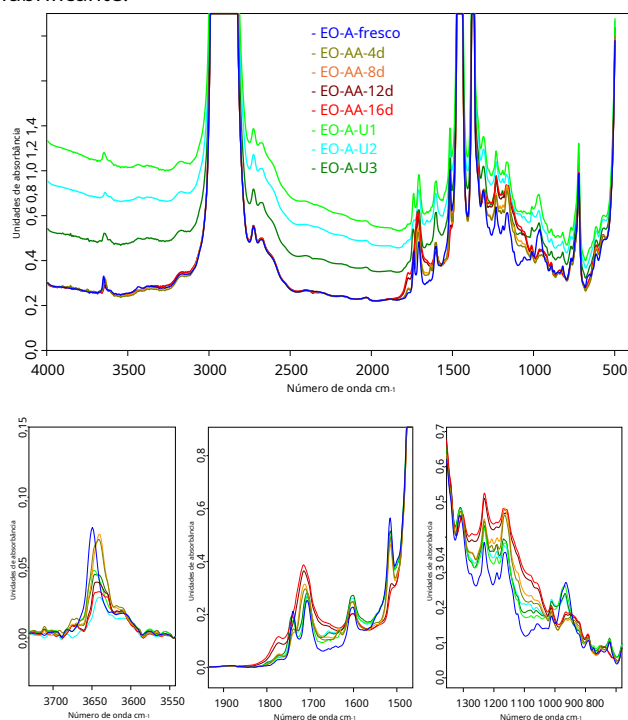
Todas as amostras de óleo obtidas foram analisadas por espectroscopia FTIR utilizando um FTIR de laboratório convencional Bruker Tensor 27 (Bruker, Ettlingen, Alemanha) e o sistema portátil "Oil Condition Monitoring-FTIR" da era moderna. o **óleo de especificação**(eralytics, Viena, Áustria). A comparação foi feita por várias normas e diretrizes como a ASTM E2412 [9] ou DIN 51453 [13] para oxidação, nitratação ou sulfatação.

Além disso, o Número de Acidez Total (TAN) e o Número de Base Total (TBN) de acordo com a norma ASTM D664 [14] e ASTM D2896 [15], respetivamente, foram analisados para a verificação quimiométrica da determinação destes por FTIR.

## 3. Resultados

### 3.1. Resultados da alteração artificial

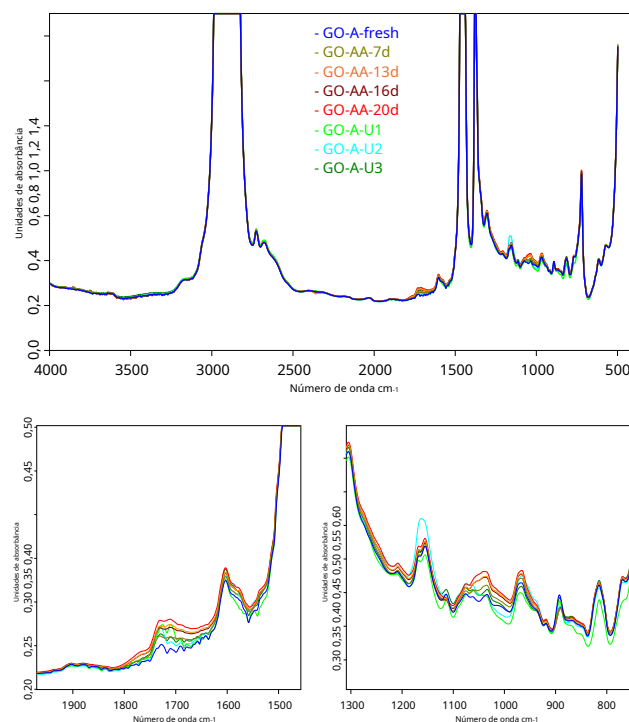
De seguida, são discutidos os resultados da alteração artificial com base nos espectros FTIR das amostras de lubrificante.



**Figura 1: Espectros FTIR do óleo de motor EO-A em estado novo, usado e envelhecido; ACIMA: espectros completos; ABAIXO: detalhes dos espectros após correção da linha de base.**

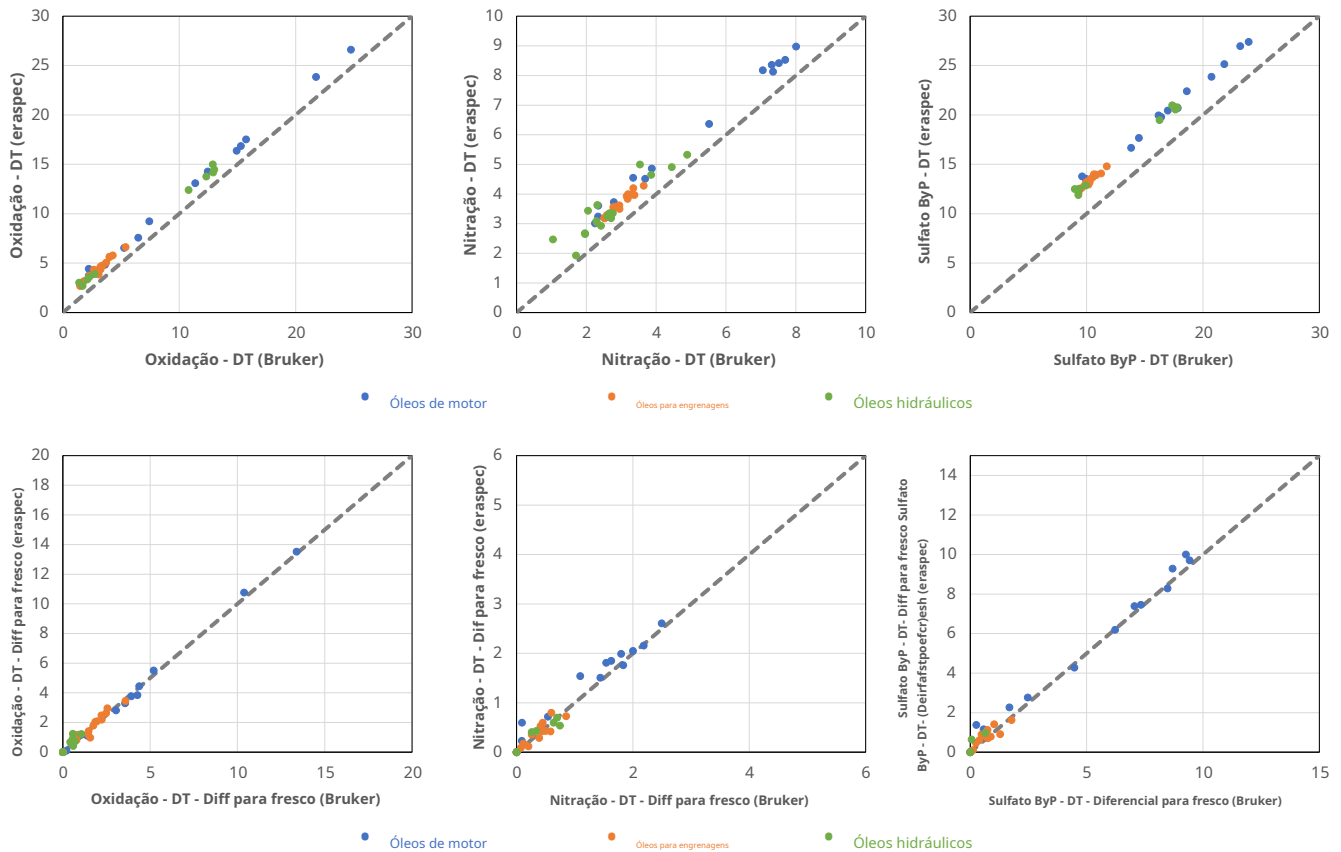
A Figura 1 mostra os espectros FTIR das amostras de lubrificante do óleo de motor EO-A. O deslocamento dos espectros dos óleos usados pode ser claramente observado. Isto deve-se à contaminação por fuligem. Os detalhes são focados em áreas específicas do espectro para destacar as alterações na condição do óleo, que podem ser avaliadas por métodos específicos. Na gama dos 3650  $\text{cm}^{-1}$ , observa-se um deslocamento no espectro. -1o fenólico

É possível avaliar o antioxidante presente neste lubrificante. A redução deste valor pode ser atribuída ao consumo do antioxidante até ao final da vida útil do óleo. Um segundo tipo de antioxidante, o antioxidante amínico, pode ser identificado na gama de 15 a 15  $\text{cm}^{-1}$ .-1Além disso, com este tipo de antioxidante, observa-se uma redução significativa da banda devido ao envelhecimento. Na área de 1800  $\text{cm}^{-1}$ até 1600  $\text{cm}^{-1}$ A oxidação pode ser determinada. Um aumento desta gama pode ser devido à formação de, por exemplo, ácido carboxílico devido a reações com oxigénio. Utilizando métodos específicos, pode ser determinada a oxidação do óleo. No entanto, como se pode observar nos espectros, mesmo o óleo novo já apresenta bandas específicas nesta gama, que se devem a aditivos de compostos específicos no lubrificante. A banda em torno dos 1700  $\text{cm}^{-1}$ identifica aditivos dispersantes enquanto que a 1740  $\text{cm}^{-1}$ Os compostos éster são absorventes. Para a avaliação da oxidação, o consumo destes compostos pode falsificar a determinação, o que pode levar a uma interpretação errónea da condição do óleo. Considerações adicionais são apresentadas na secção 3.4.



**Figura 2: Espectros FTIR do óleo de engrenagem GO-A em condições de novo, usado e envelhecido.**

A Figura 2 mostra os espectros FTIR das amostras de óleo de engrenagem GO-A. Em comparação com o óleo de motor, observa-se que este tipo de lubrificante apresenta uma menor quantidade de componentes que absorvem na região do infravermelho. As principais diferenças podem ser observadas na gama dos 1800  $\text{cm}^{-1}$ .-1até 1600  $\text{cm}^{-1}$ o que se deve à oxidação do óleo.



**Figura 3: Correlação da avaliação por FTIR entre o espectrômetro FTIR de laboratório (Bruker) e o sistema portátil de monitorização da condição do óleo por FTIR (eraspec oil) através de subprodutos de oxidação, nitração e sulfato (ByP), com avaliação direta da tendência de acordo com a norma ASTM E2412; ACIMA: Resultados obtidos em cada espectro; ABAIXO: Diferença em relação ao óleo fresco correspondente.**

### 3.2. Avaliação e comparação de espectros FTIR

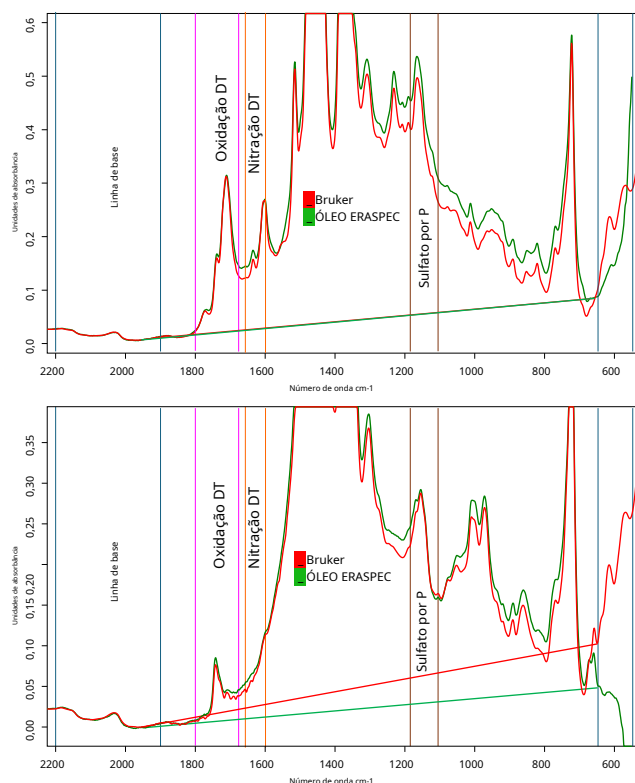
Para a avaliação de parâmetros específicos, existem diferentes métodos. Uma diretriz particularmente útil é fornecida pela norma ASTM E2412, que foi aplicada aos espectros FTIR das amostras de óleo investigadas, medidos com dois equipamentos diferentes. A Figura 3 mostra a correlação dos resultados para a avaliação dos subprodutos de oxidação, nitração e sulfato (ByP), avaliados através dos métodos de tendência direta. Isto significa que a avaliação foi feita nos espectros FTIR obtidos com o equipamento, sem a subtração dos espectros do óleo fresco. Nos diagramas superiores da Figura 3, os resultados obtidos são correlacionados entre os equipamentos. Além disso, a correlação 1:1 é indicada pela linha tracejada. Como se pode observar, nota-se um deslocamento específico do equipamento. No entanto, a inclinação pode ser considerada igual, uma vez que os pontos são apenas deslocados paralelamente à linha de correlação 1:1. Observando apenas as alterações em comparação com o óleo fresco correspondente, que é apresentado nos diagramas inferiores da Figura 3 pela subtração dos valores do óleo fresco, todos os pontos são

situando-se na linha de correlação 1:1 com apenas um pequeno erro. Consequentemente, ambos os dispositivos fornecem os mesmos resultados quando se consideram as alterações em comparação com o óleo fresco.

Note que é importante obter os resultados das amostras de óleo com o mesmo equipamento. No entanto, os resultados mostraram que, ao considerar as alterações em comparação com o óleo fresco, os resultados de equipamentos diferentes também podem ser comparados, desde que ambos os valores sejam avaliados utilizando o mesmo método.

Uma comparação direta entre os espectros FTIR é apresentada na Figura 4. Para uma melhor visualização, os espectros foram normalizados a um número de onda de  $2000\text{ cm}^{-1}$ . De um modo geral, os espectros são muito semelhantes e quase todos os picos estão presentes de forma idêntica. No entanto, são visíveis algumas diferenças na altura geral, o que pode ser atribuído a circunstâncias específicas do equipamento utilizado na obtenção e no cálculo dos espectros FTIR. Além disso, ocorreram algumas diferenças nos espectros FTIR na gama abaixo dos  $650\text{ cm}^{-1}$ . Em particular, os espectros da era dos dispositivos. Em algumas amostras, observa-se um comportamento diferente, como exemplificado na Figura 4.

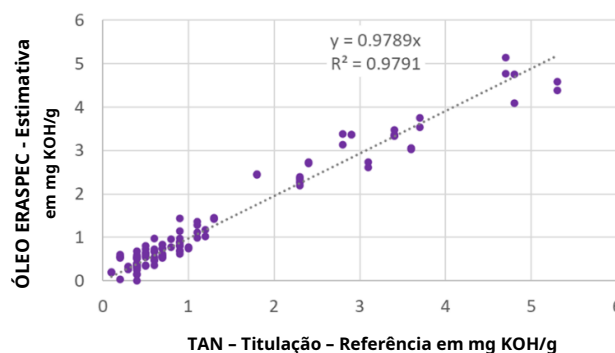
Diagrama superior e inferior. Como indicado, este comportamento diferente pode levar a uma configuração diferente da linha de base para a avaliação dos espectros FTIR e, conseqüentemente, a um erro adicional. Esta diferença de comportamento entre os dois dispositivos pode ser atribuída a diferentes considerações sobre o fundo. Nos espectros obtidos com o dispositivo da Bruker, foi utilizado o espaço vazio (sem cuvete e amostra de óleo) como fundo. O dispositivo eraoil utiliza um espectro de fundo predefinido de fábrica com uma célula vazia. Como nesta gama de números de onda o material da janela das cüvetes, feito de ZnSe, começa a absorver grande parte da luz infravermelha, mesmo pequenos erros na obtenção dos espectros FTIR podem levar a estas circunstâncias. Conseqüentemente, a configuração da linha de base pode influenciar os resultados, dado que é definida em áreas com menos informação prática, mas que apresentam desvios específicos do equipamento. Portanto, uma revisão da configuração da linha de base poderia solucionar o problema. Contudo, como mostrado na Figura 3, estes erros na medição dos espectros FTIR são de pequena magnitude e não influenciam significativamente a avaliação geral da condição do óleo.



**Figura 4: Influência da tendência espectral na definição da linha de base e na avaliação do espectro; ACIMA: bom exemplo de referência; ABAIXO: exemplo com maior desvio.**

### 3.3. Índice de Acidez Total (TAN) e Índice de Basicidade Total (TBN)

Uma vantagem adicional das avaliações por FTIR é a determinação de parâmetros que não são diretamente acessíveis, como o Índice de Acidez Total (TAN) e o Índice de Basicidade Total (TBN). No decorrer deste caso de estudo, foram calculados modelos para ambos os parâmetros, utilizando o software eraOil e analisada em termos de precisão. Esta era da Monitorização da Condição do Petróleo por FTIR. Inclui um modelo quimiométrico de acordo com o método de regressão multilinear (MLR) para o TAN e TBN como padrão. A vantagem do método MLR é a robustez do modelo e o número relativamente pequeno de amostras de calibração necessárias. Para o índice de acidez total (TAN), a referência escolhida foi uma titulação potenciométrica de acordo com a norma ASTM D664, que foi utilizada para construir o modelo adicionando valores de referência aos espectros FTIR medidos diretamente no instrumento. A boa correlação entre os valores avaliados por FTIR e a titulação de referência é apresentada na Figura 5. Um parâmetro útil para descrever a precisão de um modelo quimiométrico é o "SEC", o erro padrão de calibração. Para um total de 112 amostras, incluindo algumas determinações em duplicado, foi possível obter um SEC de 0,27 mg KOH/g. Isto representa uma clara prova de conceito quando comparado com uma reprodutibilidade (R) de 0,56 mg KOH/g a 3 mg KOH/g de acordo com a norma ASTM D664, embora tenham sido utilizados lubrificantes diferentes na construção do modelo.



**Figura 5: Modelo quimiométrico FTIR do TAN em relação ao TAN obtido convencionalmente pelo método ASTM D664**

A mesma conclusão pode ser tirada para o número de base total (TBN) (ver Figura 6), onde um SEC de 0,10 mg KOH/g pode ser comparado com uma reprodutibilidade (R) de 0,6 mg KOH/g a 8 mg KOH/g de acordo com a norma ASTM D2896 para 32 amostras.

### 3.4. Desafios na monitorização da condição do petróleo usando FTIR

A investigação demonstrou que a monitorização da condição por espectroscopia FTIR é uma ferramenta poderosa que fornece informações essenciais sobre o estado de degradação do lubrificante e, conseqüentemente, sobre a condição da própria máquina, sendo ao mesmo tempo económica, fácil de utilizar e rápida. Além disso, a necessidade de produtos químicos ou solventes específicos pode ser minimizada, uma vez que, na maioria dos casos, apenas é empregue o solvente necessário para a limpeza da célula de infravermelhos para a medição seguinte. Isto proporciona vantagens ambientais.

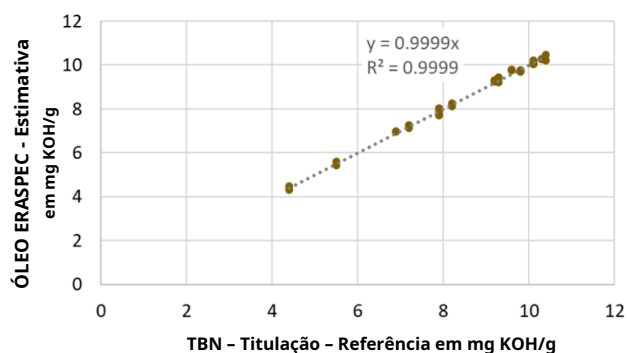
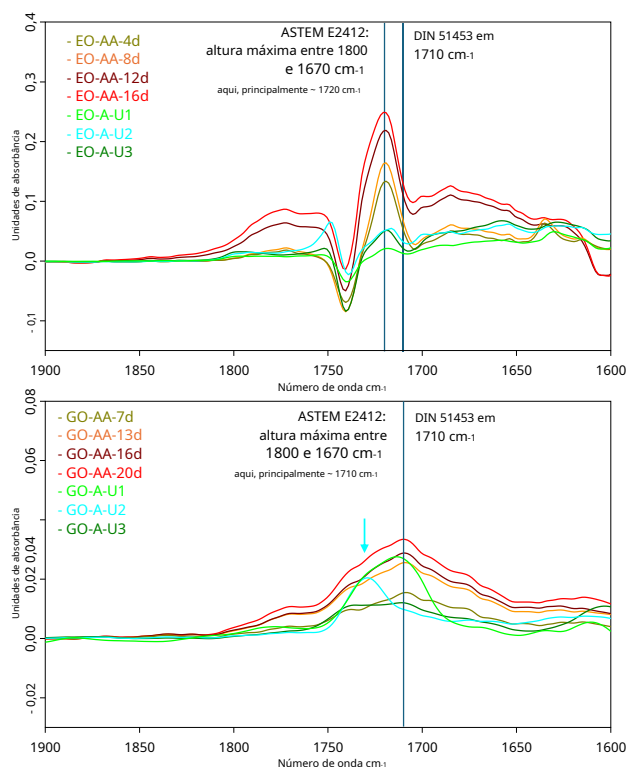


Figura 6: Modelo quimiométrico FTIR do TBN em relação ao TBN obtido convencionalmente pelo método ASTM D2896

No entanto, é essencial selecionar cuidadosamente o método de avaliação correto para a aplicação desejada. Se, na monitorização da condição, forem consideradas as alterações do lubrificante em comparação com o óleo novo, a disponibilidade do espectro correto do óleo novo é crucial. Para os métodos que avaliam a diferença entre os espectros, principalmente os de subtração espectral, o espectro completo do óleo novo deve estar disponível e, na maioria dos casos, necessita de ser selecionado antes da medição do óleo usado. Utilizando métodos de análise de tendência direta, cada espectro é avaliado individualmente e os resultados são subtraídos numa segunda etapa. Neste caso, são apenas necessários os valores avaliados ou de referência do óleo novo, que podem ser facilmente armazenados numa base de dados ou diretamente no espectrómetro FTIR. Para além de possuir o espectro correspondente do óleo novo, é importante considerar que todos os espectros são obtidos com o mesmo equipamento. Como discutido anteriormente, utilizando a Figura 3, podem ocorrer diferenças específicas do equipamento quando se comparam diferentes espectrómetros FTIR. Uma vez que os resultados aqui obtidos mostram uma correlação direta dos valores avaliados, os parâmetros totalmente avaliados podem também ser analisados por diferentes equipamentos, ou seja, a comparação de valores entre diferentes laboratórios.

Deveria ser possível. No entanto, quando se comparam resultados de diferentes laboratórios, a utilização do mesmo método de avaliação é um pré-requisito. Tomando como exemplo a oxidação, existem vários métodos e normas para avaliar a degradação oxidativa de um lubrificante. Para além da DIN 51453[13] ou da ASTM E2412 [9], existem também diversos métodos internos de fabricantes de componentes ou de espectrómetros. Normalmente, estes métodos avaliam as alterações no espectro FTIR na gama de 1800 cm<sup>-1</sup> até 1600 cm<sup>-1</sup> utilizando a absorbância a um número de onda específico – por exemplo, 1710 cm<sup>-1</sup> de acordo com a norma DIN 51453 – em comparação com um ponto de referência ou linha de base. A escolha do método de avaliação correto depende principalmente da composição e do tipo de óleo em análise. Uma vez que diversos aditivos, como os ésteres ou os dispersantes, apresentam bandas de absorção nesta gama de número de onda, a degradação ou o consumo destes compostos podem distorcer a avaliação da degradação oxidativa do lubrificante. Além disso, a contaminação destes compostos devido à reposição com um tipo de óleo diferente pode distorcer os resultados e levar a interpretações erradas. Conseqüentemente, o método escolhido deve ser adaptado à composição e ao tipo de lubrificante. Isto é demonstrado na Figura 7. O diagrama superior mostra os espectros de diferença do óleo de motor EO-A com os destaques do número de onda para a avaliação da oxidação de acordo com as normas ASTM E2412 ou DIN 51453. Como já foi referido e mostrado na Figura 1, a presença de dispersantes pode distorcer a avaliação da oxidação. Ao avaliar de acordo com a norma DIN, obtêm-se valores claramente inferiores em comparação com a ASTM E2412, o que pode levar a uma interpretação errónea da condição do óleo.



**Figura 7: Espectros de diferença de amostras de óleo com indicação da avaliação de oxidação de acordo com as normas ASTM E2412 e DIN 51453; ACIMA: amostras de óleo de motor EO-A; ABAIXO: amostras de óleo de engrenagem GO-A**

No esquema inferior da Figura 7, é apresentado um exemplo do óleo de engrenagem GO-A. Neste caso, os resultados obtidos pelos dois métodos de avaliação são, na sua maioria, semelhantes. Contudo, em uma das amostras, observou-se contaminação por um composto éster, o que invalidaria a avaliação da oxidação pelo método da norma ASTM.

Em síntese, a espectroscopia FTIR é hoje uma das ferramentas mais importantes para a monitorização de condição. Considerando fatores-chave, como o óleo novo utilizado e os métodos de avaliação adequados, obtém-se um panorama completo da condição do óleo para auxiliar na tomada de decisões sobre a manutenção.

#### 4. Resumo e conclusão

Este estudo de caso abrangente na área da monitorização da condição do petróleo demonstrou com sucesso a comparabilidade dos métodos utilizados. O esclarecimento das diferenças nas medições de FTIR melhorou a compreensão dos resultados da análise. Além disso, o modelo quimiométrico de FTIR comprovou a sua utilidade ao estimar os resultados de TAN e TBN, que apresentaram uma boa concordância com os valores de referência.

De um modo geral, estes resultados realçaram a robustez e aplicabilidade dos métodos utilizados e forneceram informações valiosas sobre a caracterização e a avaliação dos processos de envelhecimento. A investigação demonstrou o potencial da espectroscopia FTIR para a monitorização da condição de lubrificantes, dado que é um método económico, fácil de utilizar e rápido. O estudo também considerou os desafios para a aplicação ao comparar os resultados.

#### Reconhecimento

Este trabalho foi realizado no âmbito do Centro COMET InTribology (FFG nº 906860), um projeto do “Centro de Excelência em Tribologia” (AC2T research GmbH). O InTribology é financiado pelo programa COMET – Centros de Competência para Tecnologias de Excelência, pelos ministérios federais BMIMI e BMWET, bem como pelos estados federais de

A Baixa Áustria e Vorarlberg contam com o apoio financeiro dos parceiros envolvidos no projeto. O COMET é gerido pela Agência Austríaca para a Promoção da Investigação (FFG).

#### Lista de Referências

- [1] A. Toms e L. Toms, “Oil analysis and condition monitoring”, in *Química e Tecnologia de Lubrificantes*, RM Mortier, MF Fox e ST Orszulik, Eds., Dordrecht: Springer Holanda, 2010, pp. doi: 10.1023/b105569\_16.
- [2] eralytics, “Primeiros passos com a monitorização interna da condição do petróleo: uma forma fácil de evitar falhas no equipamento”, abril de 2024.
- [3] B. Duran, J. Cavoret, D. Philippon, F. Ville, A. Ruellan e F. Berens, “Influência da degradação de um óleo de transmissão nas propriedades físico-químicas e tribológicas”. desempenho,” *Tribol Int*, vol. 191, pág. 109084, 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2023.109084>. M.
- [4] Frauscher, C. Besser, G. Allmaier e N. Dörr, “Produtos de oxidação de óleos à base de ésteres com e sem antioxidantes identificados por marcação com isótopos estáveis e espectrometria de massas Espectrometria”, *Ciências Aplicadas*, vol. 7, n.º 4, 2017, doi: 10.3390/app7040396.
- [5] C. Bessere outros. “Geração de óleos de motor com um grau de degradação definido através de um método de alteração artificial em larga escala.” *Tribol Int*, vol. 39–49, abril 2019, doi: 10.1016/J.TRIBOINT.2018.12.003.

- [6] C. Besser, C. Schneidhofer, N. Dörr, F. Novotny-Farkas e G. Allmaier, "Investigação do desempenho a longo prazo do óleo de motor utilizando envelhecimento artificial em laboratório, ilustrada pelo impacto do etanol como componente do combustível". *Tribol Int*, vol. 46, não. 174-182, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2011.06.026>. C. Wagner, "Análise de óleo usado utilizando um espectrómetro FTIR portátil", *Instrumentação Analítica*.
- [7] FR Van De Voort, J. Sedman e D. Pinchuk, "Uma visão geral do progresso e dos novos desenvolvimentos na metodologia de monitorização da condição dos lubrificantes por FTIR", 2011. [Em linha]. Disponível em: [www.astm.org](http://www.astm.org)
- [8] ASTM E2412-10, "Prática padrão para monitorização da condição de lubrificantes utilizados por análise de tendência usando espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)", Vol. 05.04, 2010
- [9] F. R Van De Voort, J. Sedman, V. Yaylayan e C. Saint Laurent, "Determination of Acid Número e número base em lubrificantes por espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier." *Espectroscopia Aplicada*, vol. 57, não. 11, pp. 1425-1431, novembro de 2003, doi: 10.1366/000370203322554608.
- [10] CEC L-48-00, "Estabilidade à oxidação de óleos lubrificantes utilizados em transmissões automóveis por envelhecimento artificial", 13 de junho de 2018
- [11] ASTM D2272-22, "Standard test method for stability to oxidation of steam turbine oils by rotating pressure vessel", 2022
- [12] DIN 51453, "Teste de lubrificantes - Determinação da oxidação e nitração de óleos de motor usados- Método espectrométrico infravermelho", 2004
- [13] ASTM D664-18e2, "Standard test method for the acidity index of oil products by Titulação potenciométrica", 2018
- [14] ASTM D2896-21, "Standard test method for baseline number of oil products by Titulação potenciométrica do ácido perclórico, 2021
- [15] F. R Van De Voort, J. Sedman, V. Yaylayan e C. Saint Laurent, "Determination of Acid