

**Nº 177318**

**Desenvolvimento de sistema de medição do teor de água em óleos  
lubrificantes**

**Ricardo Rezende Zucchini  
Juliana Ferreira de Oliveira**

*Palestra apresentada no WORKSHOP  
TRM TECNOLOGIAS REGULATÓRIAS E  
METROLÓGICAS, 4., 2021., São Paulo.  
9slides*

A série “Comunicação Técnica” compreende trabalhos elaborados por técnicos do IPT, apresentados em eventos, publicados em revistas especializadas ou quando seu conteúdo apresentar relevância pública.

# Desenvolvimento de Sistema de Medição do Teor de Água em Óleos Lubrificantes

Ricardo R Zucchini

Juliana Ferreira Oliveira

Laboratório de Referências Metrológicas  
Tecnologias Regulatórias e Metrológicas

# Introdução

- Presença de água em óleos industriais em geral é problemática
  - Promove a corrosão de peças e componentes
  - Modifica propriedades chave
    - viscosidade, lubricidade de lubrificantes,
    - compressibilidade dos fluidos hidráulicos
    - propriedades elétricas de óleos isolantes
- Várias metodologias disponíveis, sendo que as principais utilizam
  - Destilação (teores acima de 0,5%)
  - Titulação de Karl-Fischer (traços até altas %)
    - Potenciométrica
    - Coulométrica
- Faltam materiais de referência de matriz com teor certificado de água, inclusive óleos lubrificantes

# Metodologias ASTM baseadas em KF

362 GUIDE TO ASTM TEST METHODS FOR THE ANALYSIS OF PETROLEUM PRODUCTS AND LUBRICANTS

TABLE 8—Petroleum Products Related to ASTM KF Test Methods.

Test Method	Matrix	Scope	Titration	Interferences	r	R
D890-87	Liquid Naval Stores	...	Manual Colorimetry (I <sub>2</sub> -SO <sub>2</sub> -Pyr.)	...	0.005%	...
D1123-93	Engine Coolants	...	A-Manual Colorimetric (Hydranal)	...	0.5 mL	5–15%
D1348-89	Cellulose	...	B-Coulometry	A	3 ppm	10 ppm
D1364-90	Volatile Solvents	0.5–10%	Potentiometry	A	0.41	...
			Manual Colorimetry or Potentiometry	A	0.015%	0.027%
D1533-88	Insulating Liquid	<200 ppm	(I <sub>2</sub> -SO <sub>2</sub> -Pyr.)	A	7 ppm	20 ppm
			A-Potentiometry	A		
			(I <sub>2</sub> -SO <sub>2</sub> -Pyr.)	A	3 ppm	10 ppm
			B-Coulometry	A	...	...
			C-Potentiometry with buffer	A		
D1568-91	Alkylbenzene-Sulfonates	...	Manual Colorimetry (I <sub>2</sub> -SO <sub>2</sub> -Pyr.)	...	0.22%	0.17%
D1631-93	Solvents	0.01–20%	Potentiometry	A	0.0035	0.021
			(I <sub>2</sub> -SO <sub>2</sub> -Pyr.)	A		
<u>D1744-92</u>	LPP	50–1000 ppm	Potentiometry	A	11 ppm	...
			(I <sub>2</sub> -SO <sub>2</sub> -Pyr.)	A		
D2072-87	Fatty N Compounds	...	Manual Colorimetry	...	...	...
D3401-92	Halogenated Solvents	2–1000 ppm	A-Coulometry	A	...	...
			B-Potentiometry	A	4.7%	15.0%
D4017-90	Paints	0.5–70%	Potentiometry (I <sub>2</sub> -SO <sub>2</sub> -Pyr.)	A	0.034X <sup>0.33</sup>	0.1X <sup>0.33</sup>
<u>D4377-93a</u> (IP 356)	Crude Oils	0.02–2%	Potentiometry	A	...	...
			(I <sub>2</sub> -SO <sub>2</sub> -Pyr.)	A		
<u>D4672-95</u>	Polyols	<0.1–1%	Potentiometry	A	...	...
<u>D4928-89</u> (IP 386)	Crude oil	0.005 > 5%	Coulometry	A	0.04X <sup>0.66</sup>	0.105X <sup>0.66</sup>
<u>E203-92b</u>	Solids, Liquids	<300 ppm	Potentiometry or Manual Colorimetry	A	0.013%	0.028%
E1064-92	Organic Liquids	0–2%	Coulometry	A	5.6%	17.1%
F1214-89	LPP	50–100 ppm	Potentiometry	A	...	...
<u>IP BR/94</u>	LPP	30–1000 ppm	Coulometry	A	...	...
<u>D 6304</u>	LPP	10–1000 ppm	A-Coulometry	A	0.04X <sup>0.6</sup>	0.5X <sup>0.7</sup>
			B-Evaporative Coulometry	A	0.09X <sup>0.7</sup>	0.4X <sup>0.6</sup>

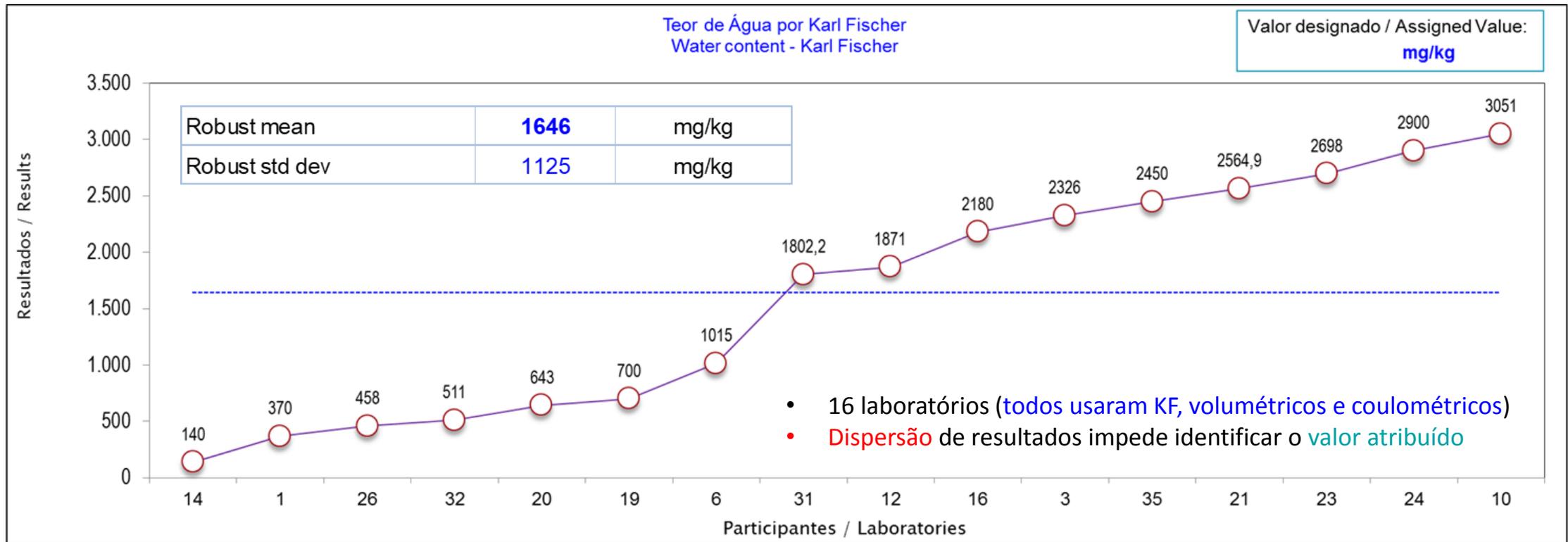
LPP = Liquid Petroleum Products.

<sup>A</sup>Interferences normally associated with KF titrations such as mercaptans, sulfides, ketones, aldehydes, etc.

— = Underlined methods of D2 origin or interest.

# Uma situação real de intercomparação

Fonte: PEP Lubrificantes – 4ª rodada (2013)



Qual o teor de água nas amostras, afinal de contas ?

# Investigação da questão

- Reação de Karl-Fischer



- É sensível a compostos presentes nos óleos lubrificantes
  - Aldeídos, aminas, amônia, cetonas, halogênios, mercaptanas, compostos metálicos, sulfetos etc.
- Sistema evaporador para
  - Destila uma mistura da amostra de óleo com um solvente puro e seco
  - Água é retirada da amostra e fica no solvente destilado
  - Titulação é feita no solvente com água, sem as interferências
  - Equipamento caro, apenas alguns laboratórios possuem.

# Busca de um valor de referência

- Precisamos de algo totalmente independente de KF e suas interferências
- Uma possibilidade seria a reação com CaH<sub>2</sub>

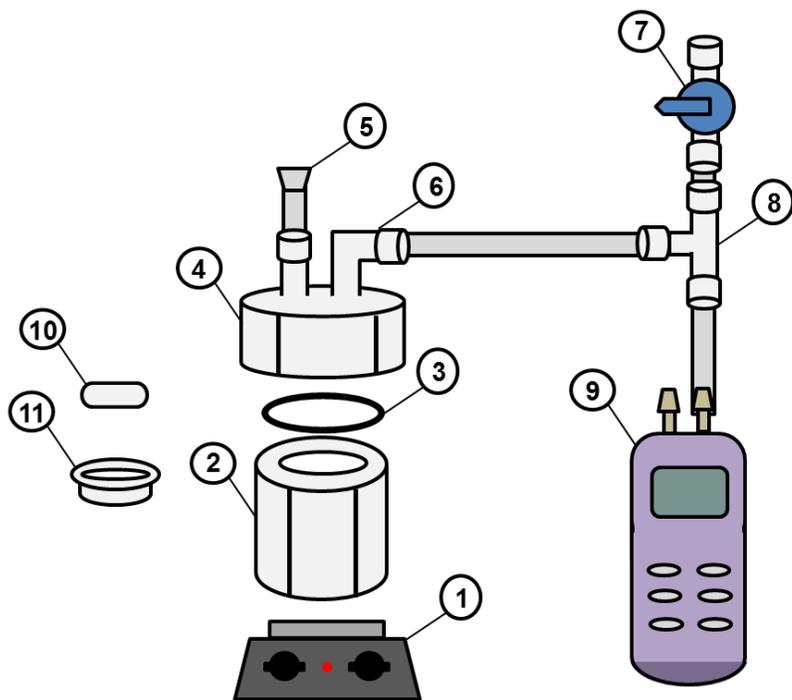


- Pontos fortes
  - Seletividade para H<sub>2</sub>O
    - Metais > insensível
    - Álcoois e cetonas > baixa
  - Simplicidade
    - Estequiometria direta: 1 mol-g H<sub>2</sub>O > 2 mol-g H<sub>2</sub>
    - Equação de Clapeyron (pV=ZnRT)
- Pontos fracos
  - Instabilidade do CaH<sub>2</sub>
    - Sensível a umidade
  - Baseado em reação sólido-líquido
    - Dependência da viscosidade
    - Tamanho das partículas
  - Mensurando p=f(temperatura)

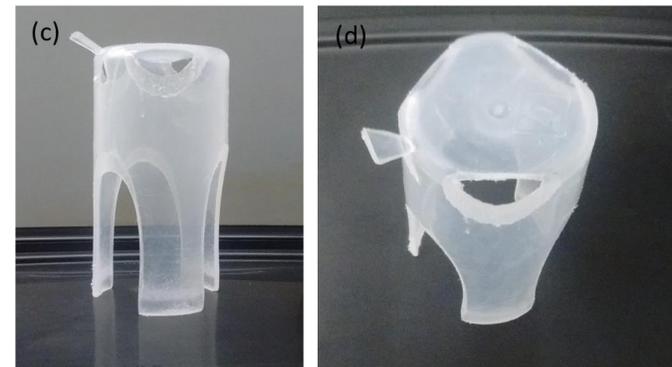
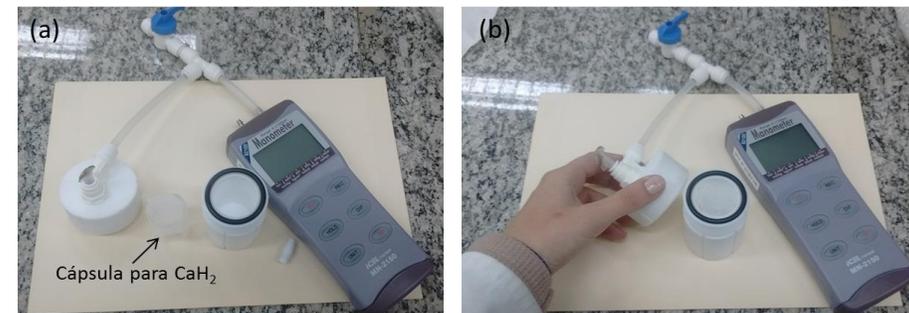
Existem dispositivos simples para avaliação aproximada em teores mais elevados de água



# Dispositivo preliminar



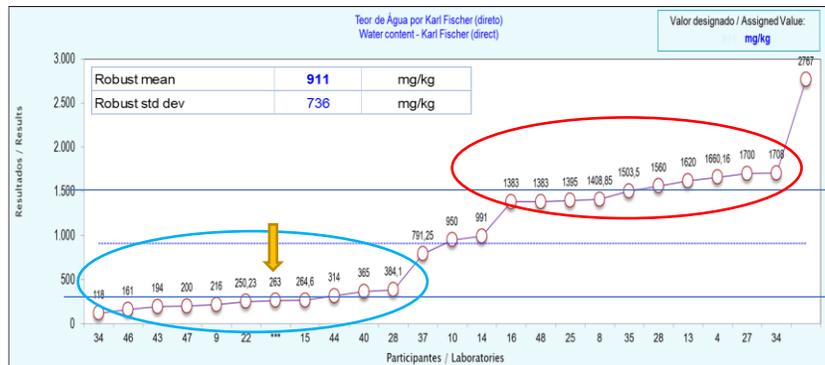
1. Agitador magnético
2. Corpo do reator
3. O-ring de borracha
4. Tampa do reator
5. Válvula de segurança
6. Conexão cotovelo
7. Válvula de descompressão
8. Conexão T
9. Manômetro
10. Barra magnética
11. Cápsula para CaH<sub>2</sub>



# Nova intercomparação

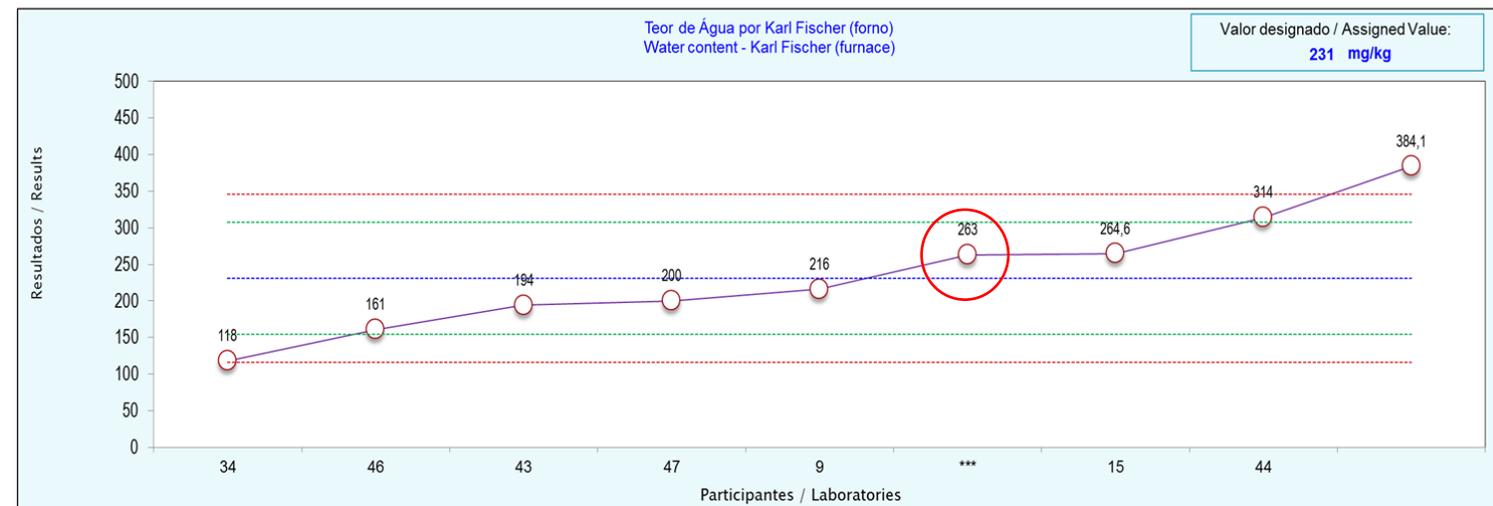
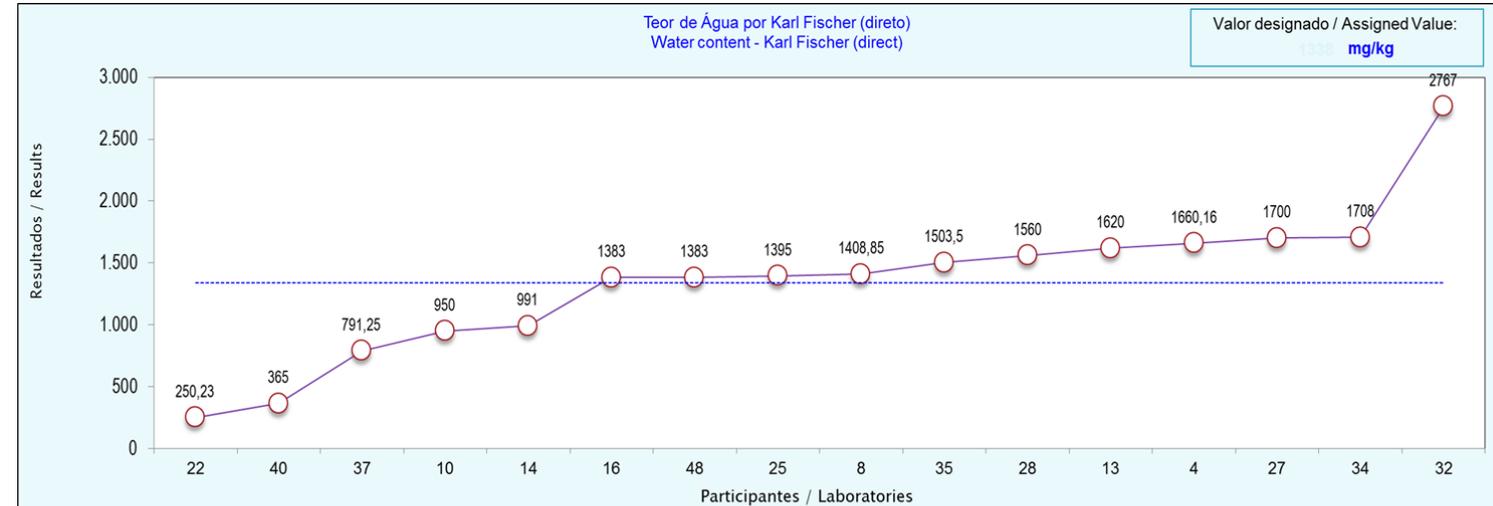
Separando (KF direto + KF com evaporador)

Fonte: PEP Lubrificantes – 7º Rodada (2014)

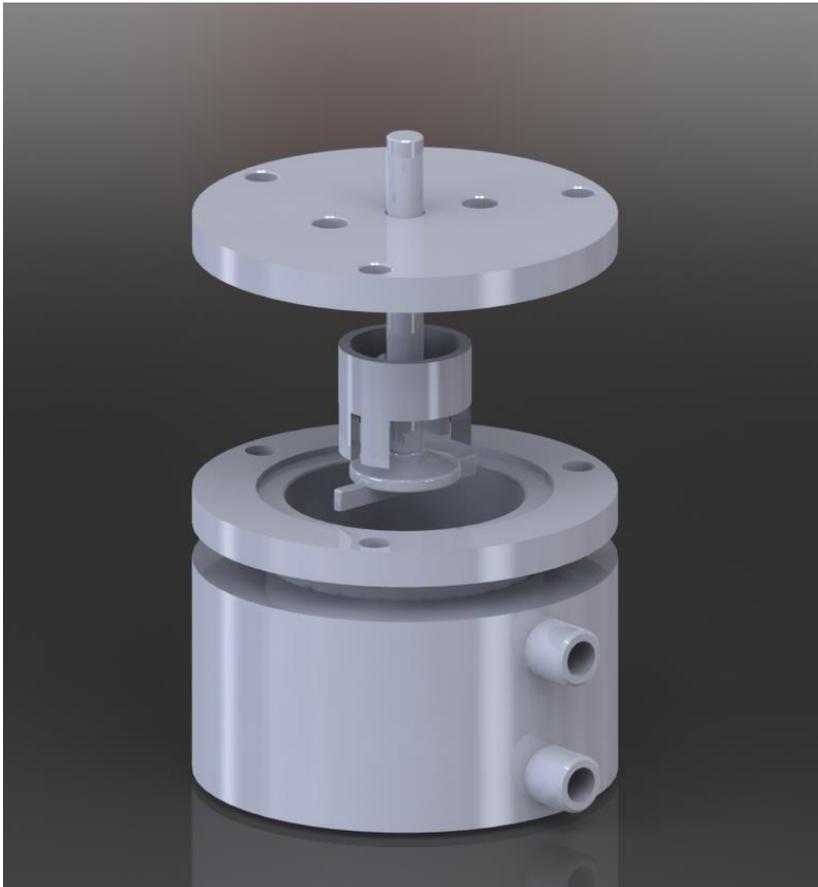


24 laboratórios

8 utilizaram KF + evaporador



# Conclusão e próximos passos



- Conclusão
  - Conseguimos obter um método validado
  - Conseguimos obter um valor de referência
  - Orientamos melhor os participantes
  - Provocamos investimentos em alguns laboratórios
- Próximos passos
  - Aperfeiçoar o protótipo
    - Construção de dispositivo mais rígido, aço inoxidável
    - Sistema de agitação mecânica
    - Controle de temperatura
      - Camisa de refrigeração/aquecimento ou Peltier
    - Sensor de pressão,
    - Coletor de dados e transferência para computador
  - Preparação de um material de referência certificado