

Estudio de un lubricante mediante espectroscopia infrarroja

1. INTRODUCCIÓN.

1.1. Rango de frecuencias y Espectro de IR.

La región del Infrarrojo abarca una parte del espectro electromagnético que se encuentra entre los $13000-10\text{ cm}^{-1}$ en unidades de *Número de Onda* ó $0.78-1000\text{ }\mu\text{m}$ en unidades de *Longitud de Onda* (Figura 1). Normalmente la región utilizada para el análisis de compuestos orgánicos se encuentra entre $4000-400\text{ cm}^{-1}$. Estas unidades pueden interconvertirse mediante la siguiente expresión:

$$n\text{ (cm}^{-1}\text{)} = 1/l\text{ (mm)} * 10^4$$

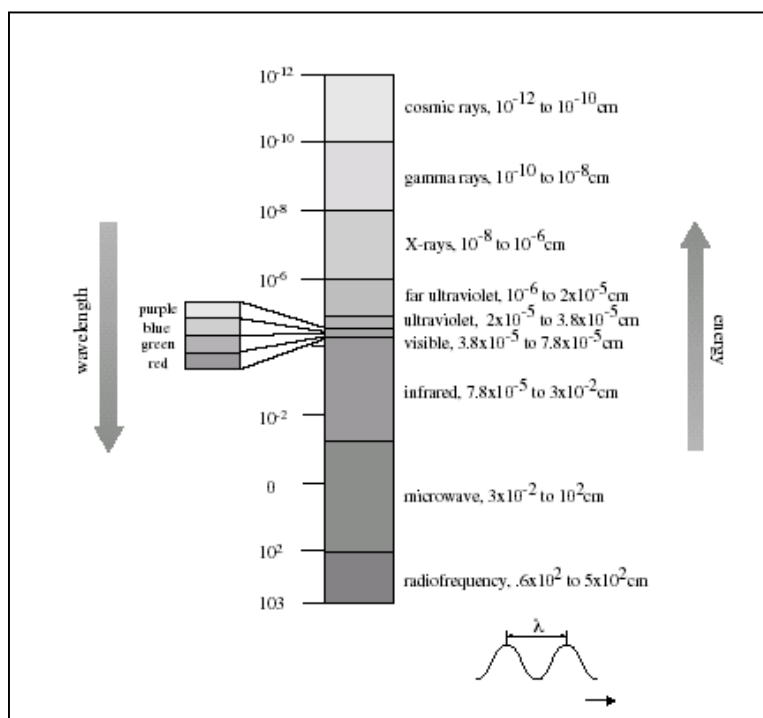


Figura 1. Región del espectro electromagnético.

Normalmente un espectro de infrarrojo se representa con el Número de Onda en el eje de las “x” y con la Absorbancia o Transmitancia en el de las “y”.

La Transmitancia se define como la relación entre la potencia radiante transmitida por una muestra (I) y la potencia radiante incidente en la muestra (I_0).

La Absorbancia es el logaritmo en base 10 de la recíproca de la Transmitancia.

$$A = \log_{10}(1/T) = -\log_{10}T = -\log_{10}(I/I_0)$$

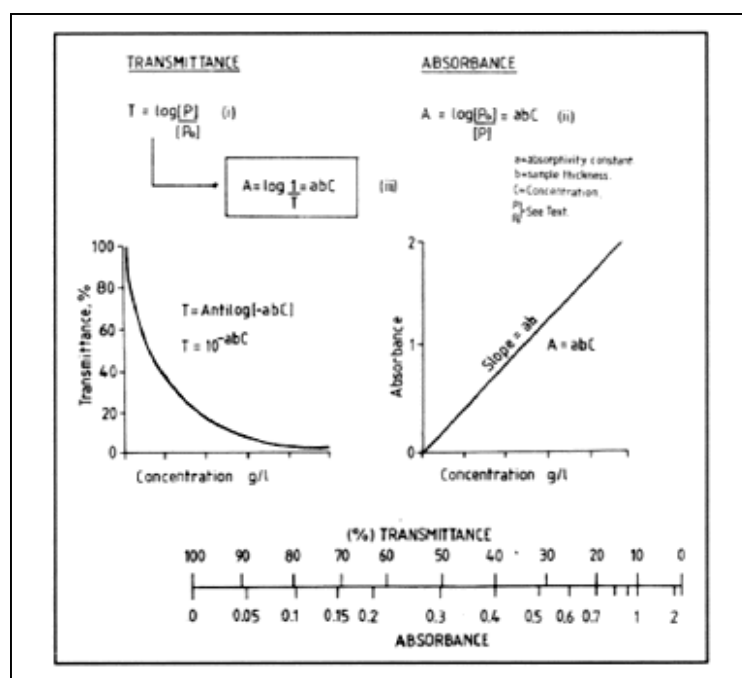


Figura 2. Relación entre absorbancia, transmitancia y concentración.

Normalmente la Transmitancia proporciona un mejor contraste entre las banda fuertes y débiles debido a que los rangos de Transmitancia se encuentran entre 0-100%T, mientras que los rangos de Absorbancia van desde el infinito hasta cero.

1.2. Teoría de la absorción de radiación infrarroja.

A temperaturas superiores al cero absoluto todos los átomos que forman parte de las moléculas están en una vibración continua unos respecto a otros. Cuando la frecuencia de una de estas vibraciones es igual a la frecuencia de una radiación IR específica que incide sobre esa molécula, la molécula absorbe la radiación.

En la figura 3 se puede observar como se absorbe solo parte de la radiación IR (E2) mientras que el resto pasa inalterada (E1 y E3).

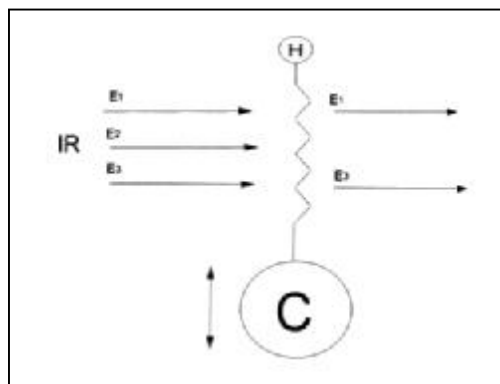


Figura 3. Energía IR absorbida por un enlace C-H.

Una molécula posee múltiples grados de vibración, pero generalmente unos pocos son importantes o detectables. Los tipos fundamentales de vibración son el alargamiento (stretching) y el plegado (bending) (Figura 4).

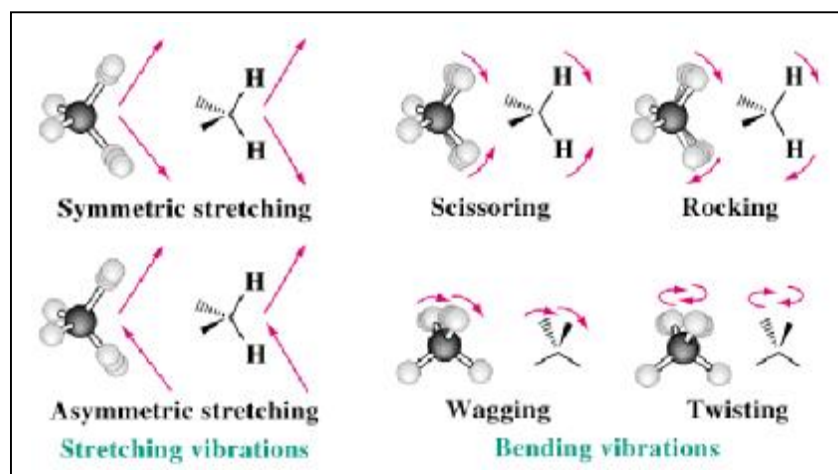


Figura 4. Tipos más comunes de vibraciones en una molécula (metileno) detectable mediante IR.

Normalmente, las vibraciones no suelen venir de forma individual, sino que también se producen movimientos rotacionales. Debido a esto se producen bandas anchas en vez de picos estrechos.

En la figura 5 se puede observar la región del IR en la cual absorben los diferentes grupos funcionales orgánicos.

- Interferómetro. Genera múltiples señales que se interfieren para obtener una señal definitiva tras haber pasado a través de la muestra.
- Detector. Este tipo de detectores proporcionan una respuesta más rápida que los utilizados en los IR Dispersivos.

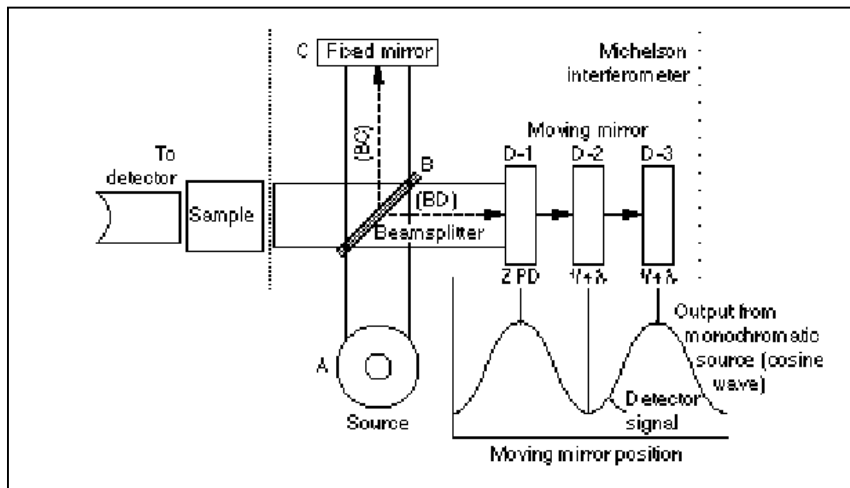


Figura 7. Sistema óptico de un espectrofotómetro de FTIR.

2.3. Diseño de un Espectrofotómetro.

La radiación IR procedente desde una fuente es direccionada hacia un interferómetro, donde es dividida y nuevamente recombinada después de que viaje por todo el sistema óptico del aparato construyendo y destruyendo interferencias. Entonces, el rayo resultante pasa a través de la muestra llegando finalmente al detector.

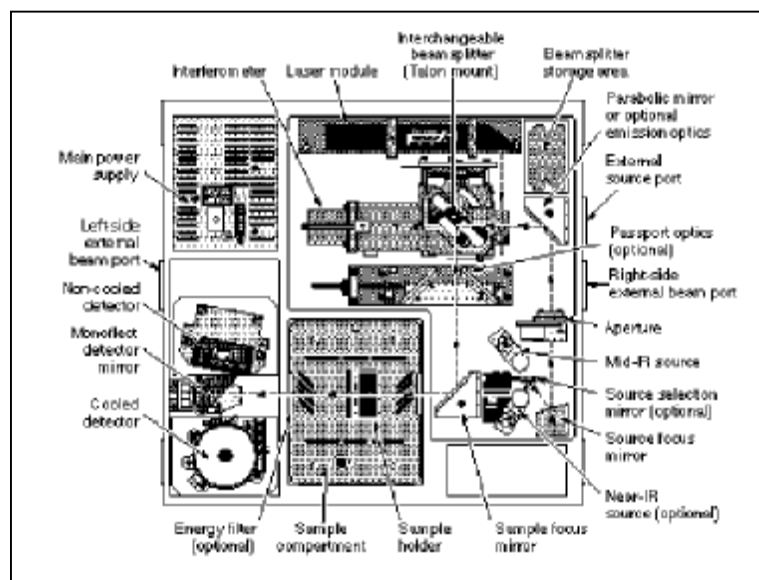


Figura 8. Diagrama de un espectrofotómetro de IR.

La obtención de un espectro de IR se realiza en tres pasos:

- Primero se realiza un espectro del ruido de fondo (background) mediante la recogida de un interferograma, seguido de un procesamiento de los datos mediante una conversión de la transformada de Fourier. Este espectro del ruido de fondo tiene en cuenta el funcionamiento de la fuente, interferómetro y el detector. Este espectro también incluye la contribución de la humedad del ambiente (dos líneas irregulares en torno a 3600 cm^{-1} y 1600 cm^{-1}) y dióxido de carbono (doblete en 2360 cm^{-1} y pico agudo a 667 cm^{-1}) presentes en el sistema óptico (Figura 9.a).
- A continuación se realiza un espectro de rayo único que contiene la absorción de las bandas de la muestra y del ruido de fondo (aire y disolvente) (Figura 9.b).
- La relación entre el espectro de rayo único de la muestra frente al espectro de rayo único del ruido de fondo proporciona el espectro de doble rayo de la muestra (Figura 9.c).

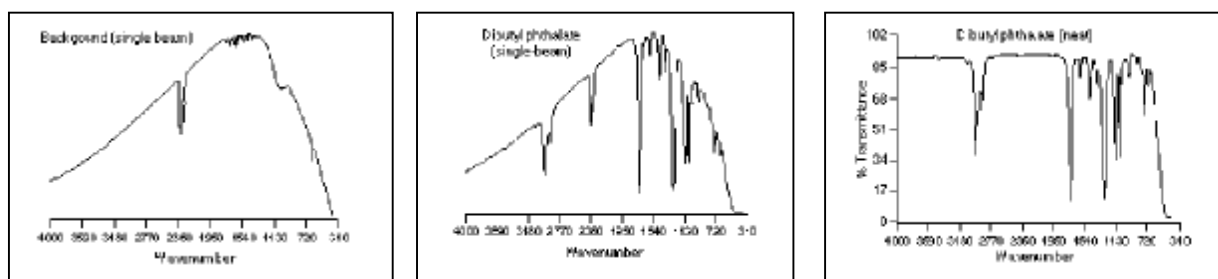


Figura 9. Espectros de IR: a) Ruido de fondo (single Beam), b) Muestra (single Beam) y c) Muestra (double Beam)

Para reducir la fuerte absorción del ruido de fondo del agua y dióxido de carbono de la atmósfera, el sistema óptico normalmente se purga con aire seco o nitrógeno (apartado 5).

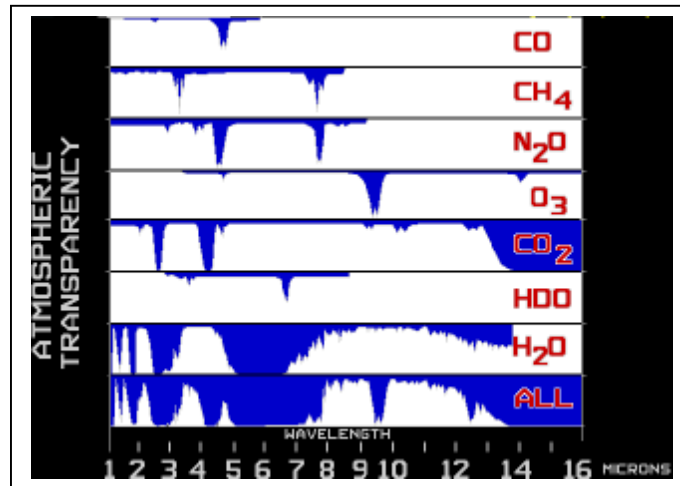


Figura 10. Moléculas que pueden interferir en la realización del espectro cuando el equipo no está purgado.

2.4. Ventajas del FTIR sobre los Dispersivos.

- Mayor velocidad y Sensibilidad. Un espectro completo se puede obtener mediante un solo barrido, ya que el detector observa todas las frecuencias de manera simultánea.
- Obtención de una relación S/N de 1 seg. Vs. 10-15 min. en los equipos dispersivos.
- Láser interno de referencia. La utilización de un láser de helio-neón como referencia interna proporciona una calibración automática con una exactitud superior a 0.01 cm^{-1} . Esto evita la necesidad de utilizar una calibración externa.
- Sistema de diseño sencillo, con pocas partes en movimiento que minimizan el desgaste.
- Elimina la mayor parte de las interferencias obteniéndose unos espectros mucho más limpios.
- Poseen sistema informáticos con librerías y con un procesamiento de datos rápido y eficaz.

3. ANÁLISIS.

3.1. Introducción.

Es posible obtener espectros tanto de muestras sólidas, líquidas o gaseosas. A veces, materiales que son opacos a la radiación IR hay que disolverlos para poder realizarles un espectro.

3.2. Análisis Cualitativo.

El análisis de una muestra mediante IR sirve para identificar grupos funcionales, es como la “huella dactilar” del compuesto.

La espectroscopia IR se usa principalmente para dos usos: Elucidación estructural e identificación de compuestos. El espectro IR contiene información básica sobre la composición y estructura de los compuestos. Los compuestos orgánicos, por ejemplo, pueden tener grupos como $-OH$, $-NH_2$, $-CH_3$, $-CO$, $-C-O-C-$, $-COOH$, $-CS$, etc. Estos grupos poseen unas frecuencias de absorción en la región del IR características, las cuales no suelen estar muy influenciadas por el resto de la molécula.

Cuando se realiza un espectro de un compuestos desconocido lo primero que se puede deducir mediante el IR son los diferentes grupos funcionales que posee, estrechando así el número de posibilidades.

3.3. Análisis Cuantitativo.

Otro de los usos importante del IR es el análisis cuantitativo de sustancias químicas. Debido a que las banda de absorción son proporcionales a la concentración del compuesto causante de la banda, la cantidad de compuesto presente en la muestra puede ser determinado comparando el área de esa banda frente a las unos compuestos con bandas de concentración conocida.. Normalmente se suelen hacer curvas de calibrado representando la absorción de las bandas de los compuestos de interés frente a su concentración. De esta manera se puede determinar la concentración del compuesto desconocido de una manera sencilla.

4. INTERPRETACIÓN DE ESPECTROS.

- El primer paso para la interpretación de un espectro de IR es mirar el espectro en su conjunto, para ver de que tipo de muestra se trata: aceite mineral, sintético, vegetal, etc.
- El siguiente paso a dar es observar las diferentes regiones del espectro para identificar los diferentes grupos funcionales.

4.1. Tipos de bases y aditivos lubricantes

4.1.1. Proceso de extracción de los aditivos.

- a) *Aceites minerales*. Los aditivos se extraen con metanol. Se evapora el disolvente y se realiza una cromatografía en capa fina con hexano. Se va aumentando la polaridad de los disolventes para separar los diferentes aditivos (metil etil cetona y finalmente metanol). Se obtiene una placa con los aditivos colocados en función de la polaridad creciente. Finalmente se pueden identificar mediante el IR.
- b) *Grasas*. Para extraer el espesante y quedarse con el aceite mineral se utiliza metil etil cetona. A continuación se realizan los mismos pasos que para el aceite mineral.

4.1.2 Identificación de aditivos mediante FTIR (sin preparamiento de muestra).

a) Aceites.

- *Aceites minerales*.

* Aceite parafínico. (> 75% de hidrocarburos parafínicos).

- Picos característicos:

<i>Banda (cm-1)</i>	<i>Función</i>
2750	C-H
1430-1450	-CH ₂ δ
1370	-CH ₃ umbrella
720	C-(CH ₂) _n -C Intenso pq n>18

- Aparecen otros picos en función de las impurezas.

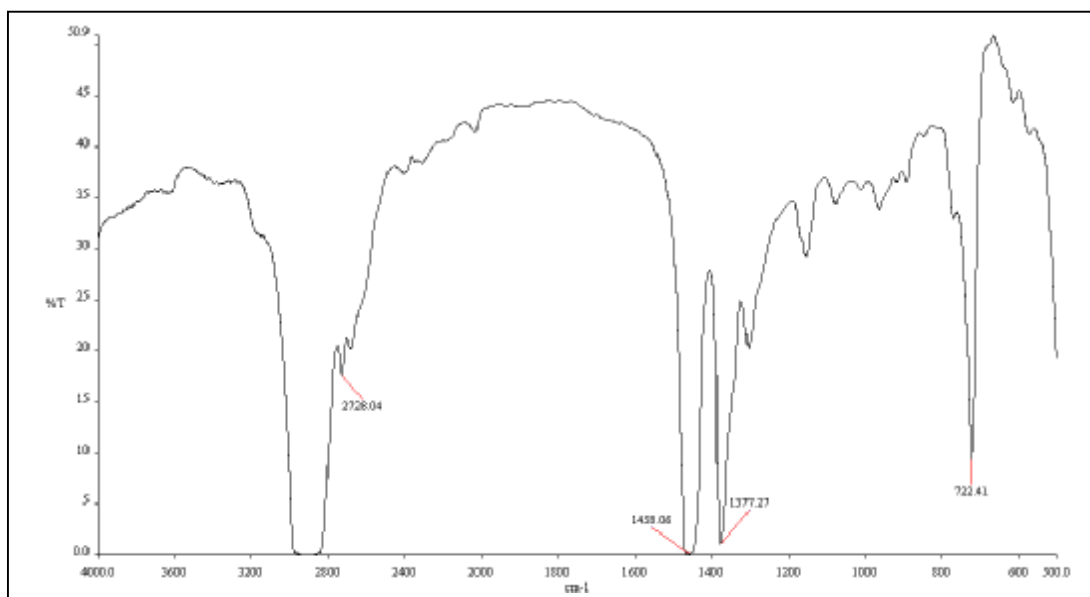


Figura 14. Espectro de un aceite parafínico (Grupo IV).

* Aceite naftalénico.

- El pico de 720 es muy útil para diferenciarlo de un parafínico porque es menor debido a que $n \leq 6$.
- El espectro variará en función de las impurezas.
- Como ensayo aclaratoria se pueden realizar los puntos de congelación:
Naftalénico $\leq 30^{\circ}\text{C}$.
Parafínico $\geq 15^{\circ}\text{C}$.

* Aceite aromático (mínimo 50% aromáticos).

- Pico característico:

<i>Banda (cm-1)</i>	<i>Función</i>
1600	ArC-C
800	C=C

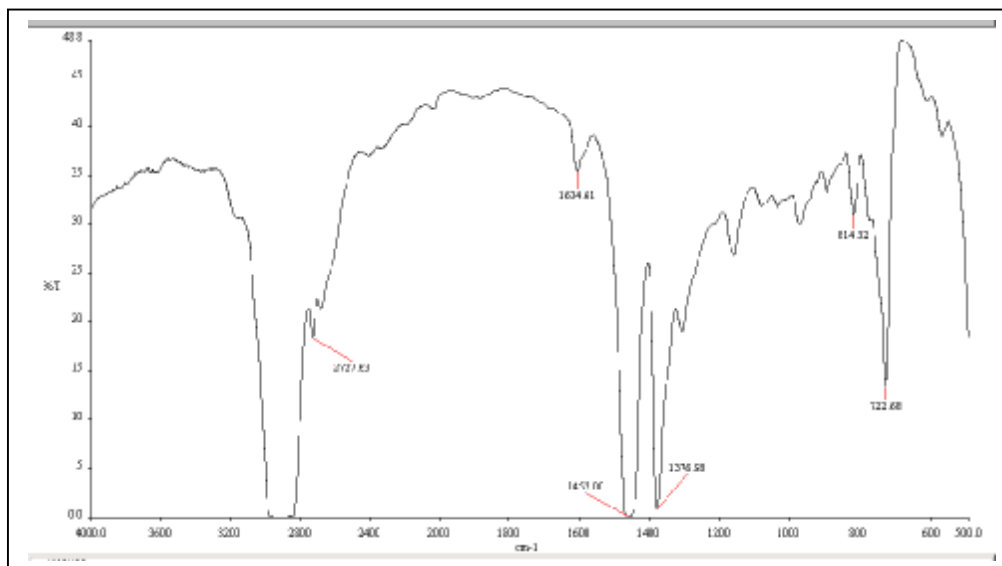


Figura 15. Espectro de un aceite base aromático mezclado con uno parafínico (Aceite típico del Grupo I).

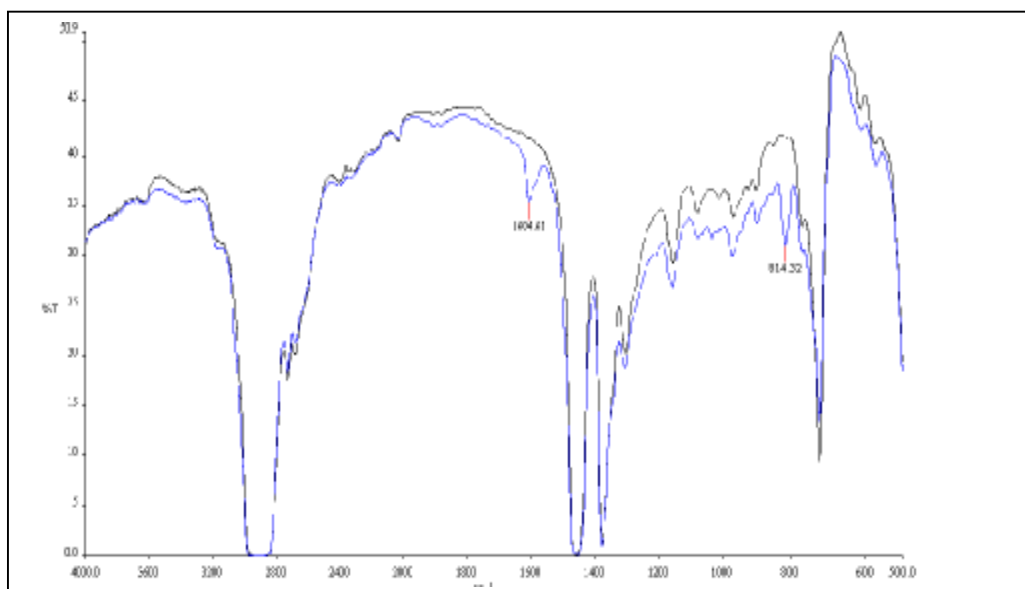


Figura 16. Espectro de un aceite base parafínico y otro parafínico mezclado con uno aromático.

- *Aceites sintéticos.*

* PAO. Dobles enlaces en posición α .

<i>Banda (cm-1)</i>	<i>Función</i>
3000-2700	C-H
1450-1470	-CH ₂ δ
1370	-CH ₃ umbrella
720	C-(CH ₂) _n -C

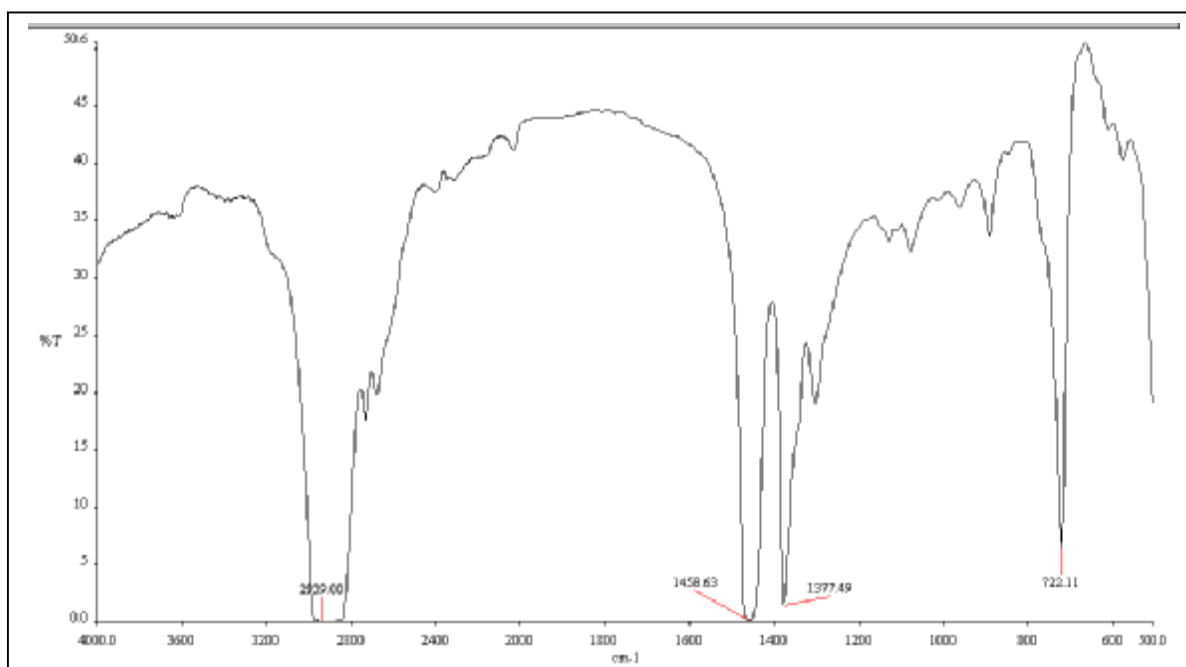


Figura 17. Espectro de un aceite sintético PAO (Grupo V).

* Poliésteres. Polimerización de glicoles: polipropilenglicol, dipropilenglicol, ...

Polipropilenglicol

<i>Banda (cm-1)</i>	<i>Función</i>
3500	-OH
1100	CH-O-CH
1020	CHOH

Dipropilenglicol

<i>Banda (cm-1)</i>	<i>Función</i>
3500	-OH
1085	CH-O-CH
1020	CHOH

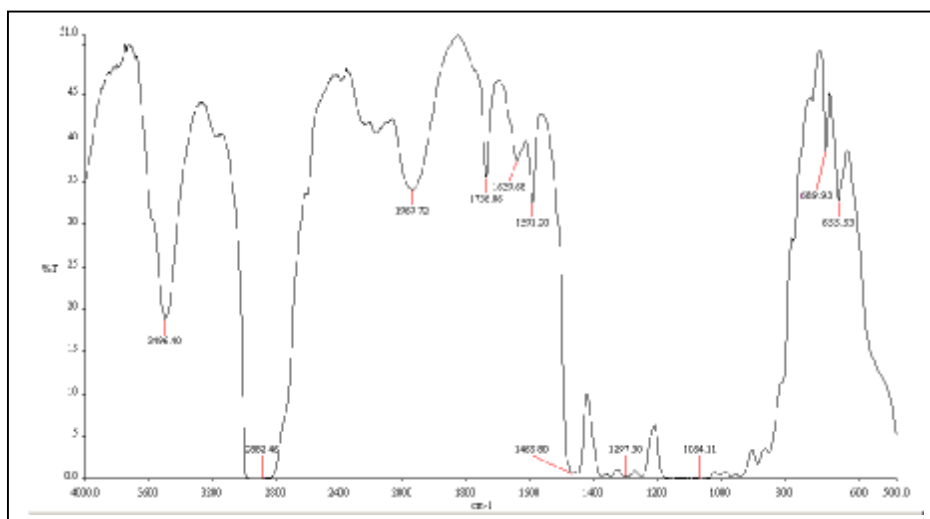


Figura 18. Espectro de un aceite de poliglicol aditivado.

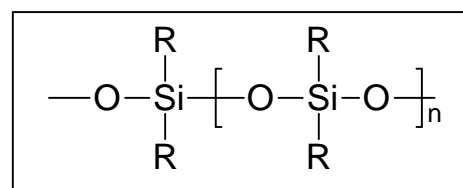
- * Derivados de ácidos carboxílicos. Ésteres de polialcoholes donde los grupos OH están esterificados.

<i>Banda (cm-1)</i>	<i>Función</i>
1740	C=O
1160	C-O

- Si la molécula no está totalmente esterificada aparecerá a 3500 cm^{-1} un pico (OH).

- * Siliconas.

<i>Banda (cm-1)</i>	<i>Función</i>
1260	Si-CH ₃
1000-1100	Si-O-Si
800	Si-C
650	Si-O-Si

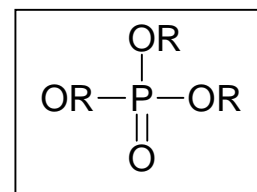


- * Derivados de Aromáticos. Provenientes de la condensación de aromáticos con parafinas o olefinas cloradas.

<i>Banda (cm-1)</i>	<i>Función</i>
3030	ArC-H
2000-1650	Comb
1600 (d)	ArC-C
680 y 750	ArC-H

* Ésteres fosfóricos, donde R es generalmente aromático.

<i>Banda (cm-1)</i>	<i>Función</i>
1300	(RO) ₃ P=O
1190	P-O-C
960	P-O-C

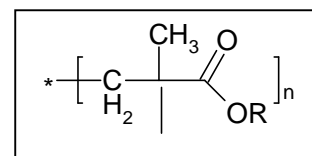


b) Aditivos.

- *Mejoradores del Índice de Viscosidad.*

* Polimetacrilatos.

<i>Banda (cm-1)</i>	<i>Función</i>
1735	C=O
1150, 1170, 1240, 1260, 1310	En función conc.



* Polibutenos.

· Difíciles de caracterizar.

<i>Banda (cm-1)</i>	<i>Función</i>
1240	Pico. A bajas conc. hombro
1370	hombro

* Copolímeros de poliolefinas.

· No se pueden observar ya que poseen un peso molecular muy alto. Solo se puede conocer su presencia midiendo el Índice de Viscosidad que será muy alto.

- *Depresores del punto de congelación.* Son polimetacrilatos.

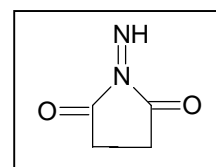
<i>Banda (cm-1)</i>	<i>Función</i>
1735	Pico pequeño, inferior al de los mejoradores de IV

- *Detergentes y Dispersantes.*

* Dispersantes.

- Los dispersantes son tipo succinimida.

<i>Banda (cm-1)</i>	<i>Función</i>
1700	Pico característico



- En aceites nuevos no hay problemas porque los ácidos que existan poseen un peso molecular alto y aparecen a 1710-1720 cm^{-1} .
- En aceites usados existen ácidos con un peso molecular bajo donde se observa señal en la región de 1700 cm^{-1} .
- Se puede saber si el pico es del dispersante o de los ácidos midiendo el TAN de la muestra.

* Detergentes.

<i>Banda (cm-1)</i>	<i>Función</i>
1580	Pico característico

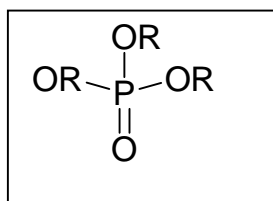
- La banda aromática se recorta (pico que corresponde a jabones de Ca y Ba).

- *Antidesgaste.*

* Aditivos con base fósforo.

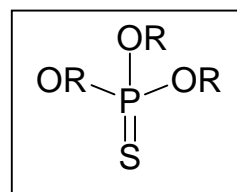
Triarilfosfato

<i>Banda (cm-1)</i>	<i>Función</i>
1190	P-O-C
960	P-O-C



Dipropilenglicol

<i>Banda (cm-1)</i>	<i>Función</i>
1190	P-O-C
960	P-O-C
680	P=S (hombro)



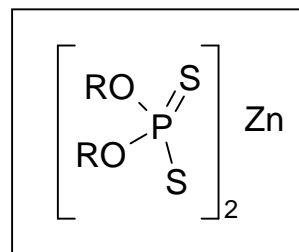
- * Zinc dialquil ditioposfato.
 - Dependiendo del origen del alcohol (primario o secundario) los picos aparecen antes o después.

Alcohol 1°	
<i>Banda (cm-1)</i>	<i>Función</i>
1000	P-O-C
600-700	P=S desdoblado

Alcohol 2°	
<i>Banda (cm-1)</i>	<i>Función</i>
970	P-O-C
600-700	P=S desdoblado

- Si el metal utilizado es el Antimonio en vez del Zinc las bandas serán:

<i>Banda (cm-1)</i>	<i>Función</i>
990	P-O-C
640	P=S
< 600	P-S



- *Extrema presión.*

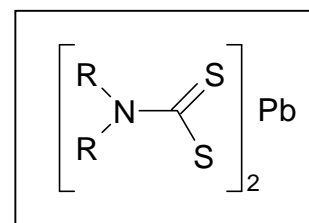
- * Compuestos sulfurados.

- Esperma sulfurado (ésteres sulfurados).

<i>Banda (cm-1)</i>	<i>Función</i>
1740	C=O
1200	
1110	C=S
890	S-H

- Ditiocarbamato (de plomo o antimonio generalmente).

<i>Banda (cm-1)</i>	<i>Función</i>
1260	
960	
1150	C=S



- Compuestos que solo contiene azufre.

- + Polisulfuro R-Sx-R
- + Mercaptano R-S-H

<i>Banda (cm-1)</i>	<i>Función</i>
710-570	C-S débil
500	S-S débil
915-600	S-H débil

* Compuestos clorados.

- Parafinas cloradas. Identificación característica entre 700-600 cm^{-1} . Pueden tener uno o dos picos.

* Tipo amina fosfatada.

<i>Banda (cm-1)</i>	<i>Función</i>
1640	
1550	
1230	
1160	
1150	
800	
760	
570	
500	

* Naftalenos.

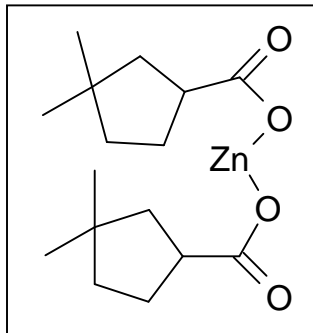
- Son sales de ácido naftalénico de Zn o Pb.

Pb

<i>Banda (cm-1)</i>	<i>Función</i>
1540	1 pico

Zn

<i>Banda (cm-1)</i>	<i>Función</i>
1600	Aumento considerable
1700	Pico pequeño



- * Mezcla de anteriores.
 - Uno de los más típicos es el de azufre y fósforo.

<i>Banda (cm-1)</i>	<i>Función</i>
1200	
110	
1060	P=O
890	S-H

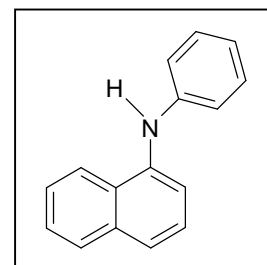
- * Otros.
 - Compuestos tipo borato potásico estabilizados con glicerina.

<i>Banda (cm-1)</i>	<i>Función</i>
3500-3400	OH Ancha
1080-1040	C-O Ancha

- *Antioxidantes*. Generalmente son compuestos aromáticos.

- * Aminas aromáticas.
 - La más típica es la Fenil α naftil amina.

<i>Banda (cm-1)</i>	<i>Función</i>
1600	Aromático
1580	N-H
770	α sust en naftaleno
690	Aromático



* Fenoles.

Banda (cm-1)	Función
3650	-OH
1260	
1240	
1210	
1190	ArC-O

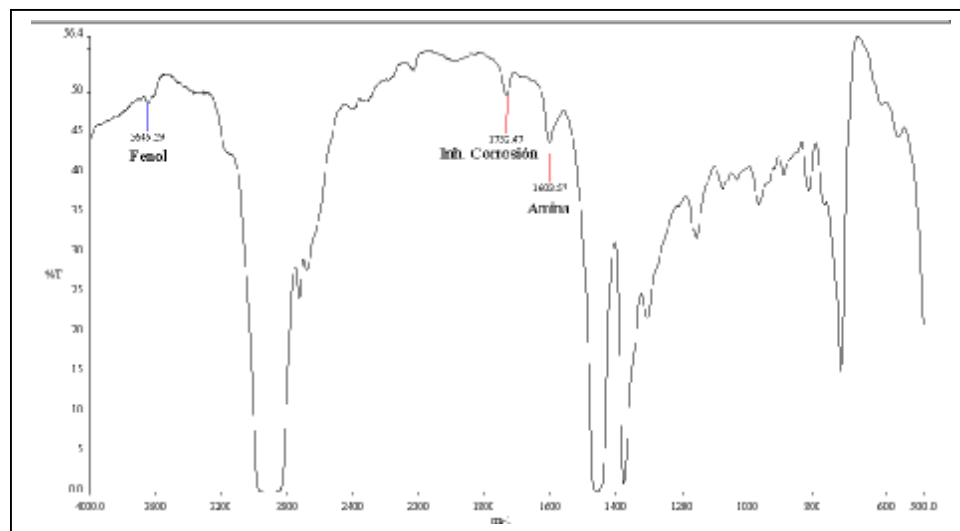
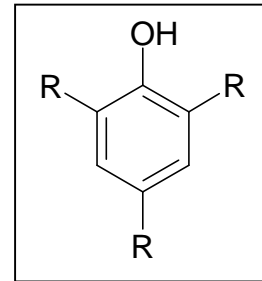


Figura 19. Espectro de un aceite de turbina con aditivos antioxidantes y antiherrumbre (paquete R&O).

* Compuesto de fósforo y azufre.

- Son compuestos aromáticos.
- Si tiene S aparece un pico a 1740 cm^{-1} , además de los típicos de aromáticos.

- *Inhibidores de la corrosión.*

* Anticorrosivos.

- No se van a poder apreciar debido a su baja concentración.

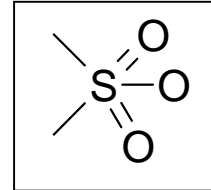
* Protectores.

- Ésteres.
- + Poseen varias funciones alcohólicas.

<i>Banda (cm-1)</i>	<i>Función</i>
3500	CH
1740	C=O
1170	C-O-C

- Sulfonatos.

- + Poseen como grupo funcional RSO_3 .



<i>Banda (cm-1)</i>	<i>Función</i>
1160	SO_3
1050	SO_3

- + Se observa un pico adicional a 3500 cm^{-1} si viene con agua.

- + Si viene con alcohol para su estabilización los picos se dan a 1000 y 3000 cm^{-1} .

- Sales de ácidos carboxílicos.

<i>Banda (cm-1)</i>	<i>Función</i>
1740	C=O
1570	C-O-Ba
1160	C-O

- Ceras.

- + Generalmente son parafinas con algún anillo naftalénico o aromático.

<i>Banda (cm-1)</i>	<i>Función</i>
3000-2700	C-H
1450-1470	$\text{CH}_2 \delta$
1370	CH_3 umbrella
720	C-(CH_2)-C

- Petrolatum.

- + Mezcla de aceites y parafinas.

- + Picos similares a las ceras pero con el de 1370 cm^{-1} doblete.

- + Ausencia total de aromáticos.

- *Humectantes.*

* Ésteres de ácidos grasos. No poseen el pico de CH como en los protectores.

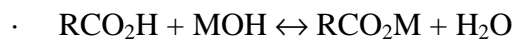
<i>Banda (cm-1)</i>	<i>Función</i>
1740	C=O
1170	C-O-C

* Si el alcohol de la esterificación es pequeño (metanol) aparece un pico adicional a 1190 cm⁻¹.

* Si estos ácidos grasos no se esterifican el pico de 1740 cm⁻¹ desaparece y aparece a 1690-1710 cm⁻¹.

- *Espesantes.* Son aditivos utilizados en la fabricación de grasas.

* Jabones.



· El ácido graso para la obtención suele ser el ácido esteárico o el ácido 12-hidroxiesteárico.

<i>Banda (cm-1)</i>	<i>Función</i>
1560-1580	<i>Jabón de Li. Doblete</i>
1560	<i>Jabón de Na. Un pico</i>
1540-1570	<i>Jabón de Ca. Doblete. Suele venir con agua</i>
1510 y 1570	<i>Jabón de Ba. Doblete</i>
980, 1580, 3680	<i>Jabón de Al.</i>

· La aparición o no del pico de OH da idea del ácido graso utilizado.

* Espesantes inorgánicos.

· Espesantes tipo MoS₂ y grafito.

+ No se detectan mediante IR.

+ Se distinguen por el aspecto y color.

· Los espesantes tipo gel de sílice se determinan en la zona de 1000 a 1200 cm⁻¹ por la aparición de una banda ancha centrada en 100 cm⁻¹.

+ Aparece un pico adicional a 3400 cm⁻¹.

· Arcillas modificadas: bentonita, silicatos de aluminio con grupos organofílicos.

+ Aparecen picos a 3625, 1120, 1040, 920, 620, 570 y 500 cm⁻¹.

- * Espesantes poliméricos.
 - Poliurea.
 - + Presenta picos a 3300, 1630 y 1590 cm^{-1} .
 - Polietileno.
 - No presenta ningún pico característico debido a la similitud con el lubricante.
 - Se determina en función de su color.