



Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

EFEITO DA DEGRADAÇÃO EM MOTOR AUTOMOTIVO NAS PROPRIEDADES TERMOGRAVIMÉTRICAS DE ÓLEOS LUBRIFICANTES MINERAIS E SINTÉTICOS.

Joyce Batista Azevedo¹, Laura Hecker de Carvalho¹, Viviane Muniz Fonseca¹

¹ Universidade Federal de Campina Grande, -Av. Aprígio Veloso, 882, 58109-970, Campina Grande, PB.
e-mail: joycebazevedo@yahoo.com.br

Resumo – Máquinas podem ter seu desempenho afetado no decorrer do tempo. No entanto, o uso de óleos lubrificantes pode aumentar a vida útil de equipamentos, por ser um agente de extrema importância na redução de elementos de desgaste e contaminação. Uma característica bastante importante dos óleos lubrificantes automotivos é seu comportamento com o aumento da temperatura, uma vez que eles não são usados na temperatura ambiente. O presente trabalho visa avaliar o processo de degradação térmica dos óleos lubrificantes automotivos, através de suas propriedades termogravimétricas. Para tanto, óleos de duas classes distintas, mineral e sintético, foram recolhidos de automóveis, e suas propriedades termogravimétricas avaliadas no estado não degradado e degradado em função da quilometragem de uso. De um modo geral, no estado degradado as amostras de óleo mineral apresentam estabilidade térmica inferior à do óleo mineral virgem. Apesar de apresentarem uma temperatura final de decomposição térmica inferior à do óleo mineral, o óleo lubrificante sintético apresentou um perfil de decomposição mais uniforme e sua temperatura inicial de perda de massa determinada no ensaio termogravimétrico, não foi afetada nas amostras degradadas após uso automotivo.

Palavras-Chave: Óleos lubrificantes, degradação, termogravimetria

Abstract – Machine performance can be affected with time. The use of lube oils, however, can increase equipment lifetime as these oils are extremely important in decreasing contamination and wear. It is very important to know the performance of lube oils at high temperatures as these are not used at room temperature. In the present work the thermal degradation of lube oils was investigated by thermogravimetric techniques. The thermal characteristics of two different lube oils, i.e., mineral and synthetic lube oil, were determined before and after automotive use, i.e., before and after degradation. Our results indicate that, in general, used oils to display lower thermal stability than their virgin counterparts. It was also evinced that although the synthetic oil displayed a lower final thermal decomposition temperature than that of the mineral oil, its decomposition profile was more uniform and its initial weight loss temperature was lower and hardly affected by automotive use.

Keywords: lube oil, degradation, thermogravimetry

1. Introdução

Os equipamentos mecânicos possuem superfícies, ajustadas com movimento relativo simples ou combinado entre si. O contato direto entre estas superfícies causa um grande esforço de atrito e conseqüente desgaste devido à remoção de material, aumento da temperatura das peças, sobrecarga dos equipamentos de acionamento e, por fim, a perda dos ajustes e tolerâncias, aumentam os níveis de vibração e ruído até provocar a paralisação do equipamento, o que exige reparos que ocasionam grandes prejuízos materiais e de produtividade. De acordo com Souza, (2000) a vida útil de todo equipamento pode, entretanto, ser aumentada, com o uso de lubrificantes. A principal função de um lubrificante é a formação de uma película que impede o contato direto entre duas superfícies que se movem relativamente entre si. Com isso o atrito é reduzido a níveis mínimos quando comparado ao contato direto, exigindo uma menor força, e evitando o desgaste dos corpos.

Os primeiros lubrificantes eram de origem animal, mas com o passar do tempo, o homem foi aperfeiçoando e criando novos inventos, e, por necessidade, os lubrificantes foram evoluindo também, passando a ter bases de origem vegetal, mineral e sintética. Atualmente os lubrificantes modernos, de alto desempenho, têm uma atuação muito mais importante do que simplesmente reduzir o atrito e o desgaste. Os lubrificantes de última geração podem também controlar a formação de depósitos, contaminantes suspensos, proteger contra a corrosão, limpar componentes e manter a temperatura de operação correta.

De um modo geral, considerando o tipo de base utilizada na produção, os lubrificantes podem ser divididos em três categorias: minerais, sintéticos e semi-sintéticos.

Os óleos lubrificantes mais utilizados são os de origem mineral, constituídos por uma mistura complexa de hidrocarbonetos, provenientes do refino do petróleo cru. Os lubrificantes contêm moléculas de vários tamanhos, formatos e composição química bem conhecida, como nitrogênio, enxofre e metais. Segundo Dennen, (1994) a remoção de todos os compostos indesejáveis é impossível. Em função da dificuldade de controle químico destes materiais, os lubrificantes sintéticos vêm sendo cada vez mais utilizados. Segundo Viegas, (2003) nos últimos anos houve uma forte procura de lubrificantes de alto desempenho, especialmente na indústria da aeronáutica, que usa os mais modernos motores. Isto proporcionou o desenvolvimento dos lubrificantes sintéticos, que podem manter-se a elevadas temperaturas por tempos relativamente longos sem se decomporem, e ao mesmo tempo terem um baixo risco de combustão. Os óleos sintéticos não são derivados do petróleo, mas produzidos em laboratório a partir de ensaios em condições críticas. O óleo lubrificante mineral representa cerca de 2% dos derivados de petróleo, e é um dos produtos que não são totalmente consumidos durante o seu uso.

Óleos usados são quaisquer óleos lubrificantes de base mineral ou sintética impróprios para o uso a que se destinavam, nomeadamente, os óleos usados de motores de combustão, sistemas de transmissão, óleos minerais para máquinas, turbinas e sistemas hidráulicos. Segundo Cerqueira, (2004) têm-se observado que o óleo lubrificante usado tem causado sérios problemas ambientais devido ao seu descarte indiscriminado que polui rios e mananciais aquíferos. Além disso, a queima indevida, sem respeitar os limites de emissões exigidos pelos órgãos ambientais, lança na atmosfera óxidos e gases tóxicos. Neste sentido, fabricantes de aditivos e formuladores de óleos lubrificantes vêm trabalhando no desenvolvimento de produtos com maior vida útil, o que tende a reduzir o volume de óleos usados descartados.

Uma característica bastante importante dos óleos lubrificantes automotivos é seu comportamento com o aumento da temperatura, uma vez que eles não são usados na temperatura ambiente. De acordo com Hsu, (2004) na junção de contato lubrificada, a temperatura e a pressão são freqüentemente altas. Os óleos sofrem alteração com o aumento da temperatura, sendo a sua degradação sob condições de operação um problema que envolve significativas perdas econômicas. A oxidação é o agente primário da degradação, e sua observação tem motivado muitas pesquisas, sendo a técnica de análise térmica uma ferramenta importante ao qual vem sendo bastante utilizada no ramo da petroquímica.

Segundo Brown, (1987) a análise térmica é um conjunto de métodos pelos quais as propriedades físicas ou químicas de uma substância, uma mistura e/ou um reativo são medidas com funções de temperatura ou tempo, enquanto a amostra está sujeita a um programa de temperatura controlada. Dentro destas técnicas a termogravimetria avalia a mudança da massa de uma substância em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada. Esta variação de peso relaciona-se com as transformações que ocorrem na amostra e permite determinar quantitativamente os componentes principais do material bem como a sua estabilidade térmica (Matos, 2000).

Neste trabalho realizou-se um estudo comparativo das propriedades termogravimétricas de óleos lubrificantes minerais e sintéticos, antes e após o uso, ou seja, não degradados e degradados em função da quilometragem de trabalho do óleo. O objetivo é a obtenção de informações adicionais sobre o processo de degradação térmica sofrida por estes lubrificantes em condições de uso.

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

Foram utilizadas duas classes de óleos lubrificantes: um óleo de base mineral e outro de base sintética ambos produzidos por indústrias brasileiras.

De acordo com o fabricante do óleo mineral empregado, sua composição consiste de óleos minerais e aditivos como detergente, dispersante, antidesgaste, anticorrosivo, antioxidante e antiespumante. Sua classificação quanto a API é SE e quanto a SAE o óleo é classificado como 40W.

O óleo sintético utilizado, segundo o fabricante, possui uma composição de óleo base sintética, óleo base parafínico e aditivos como antidesgaste, antioxidante e detergente/dispersante, reserva alcalina, inibidores de ferrugem e de espuma e aumentador de índice de viscosidade. Sua classificação quanto a API é SL/CF e quanto a SAE 10W/40.

O estudo da degradação foi conduzido em amostras dos óleos antes e após uso em motor automotivo. Para o óleo lubrificante mineral foram recolhidas amostras após 7.500Km de uso do óleo em motor e para o óleo sintético as amostras recolhidas foram após uso de 15.000Km.

2.2. Estudo Termogravimétrico

O estudo da estabilidade térmica dos óleos foi realizado em um equipamento Mettler Toledo, modelo TGA/SDTA 851 em cadinho de alumina, com uma razão de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, na faixa de temperatura de 30 a 900°C . Utilizou-se uma atmosfera dinâmica de nitrogênio, com vazão de 25 mL min^{-1} para a obtenção do percentual de resíduo final (coke).

3. Resultados e discussão

Os produtos de decomposição e o percentual de resíduo final das amostras dos óleos lubrificantes foram determinados em amostras coletados antes e após o uso em motor automotivo. O fabricante recomenda que o óleo mineral seja trocado após 5.000 Km de uso. Entretanto, a amostra degradada empregada neste estudo foi coletada após 7.500 Km rodados. Para o óleo sintético a recomendação é que a troca seja efetuada a cada 10.000 Km. A amostra degradada em estudo foi coletada após 15.000 Km rodados.

Os perfis de decomposição das amostras estudadas estão representados pelas Figuras de 1 a 4 respectivamente.

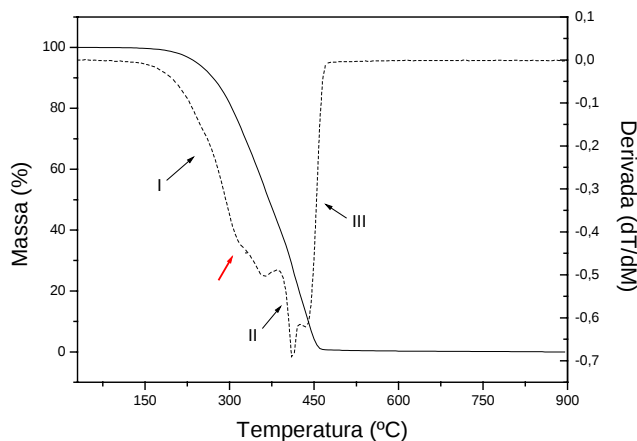


Figura 1 – Curvas TG/DTG da amostra de óleo mineral antes do uso em motor automotivo em atmosfera dinâmica de nitrogênio, $\beta = 5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

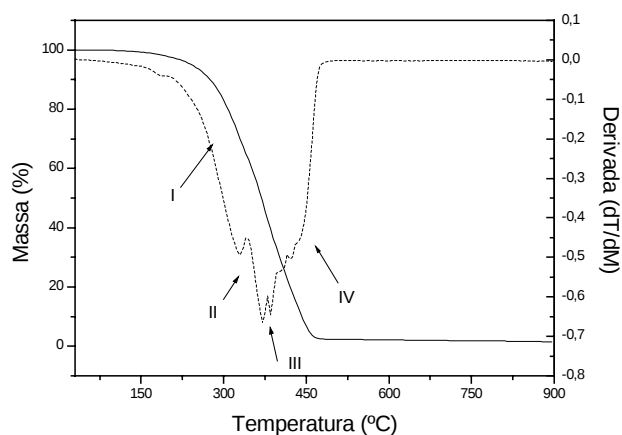


Figura 2 – Curvas TG/DTG da amostra de óleo mineral após o uso em motor automotivo em atmosfera dinâmica de nitrogênio, $\beta = 5 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

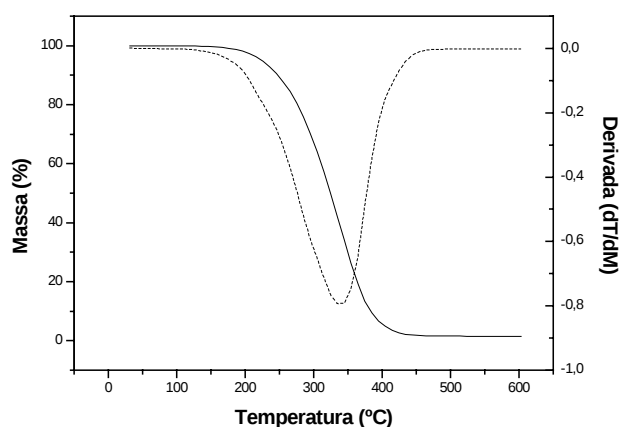


Figura 3 – Curvas TG/DTG da amostra de óleo sintético antes do uso em motor automotivo em atmosfera dinâmica de nitrogênio, $\beta = 5 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

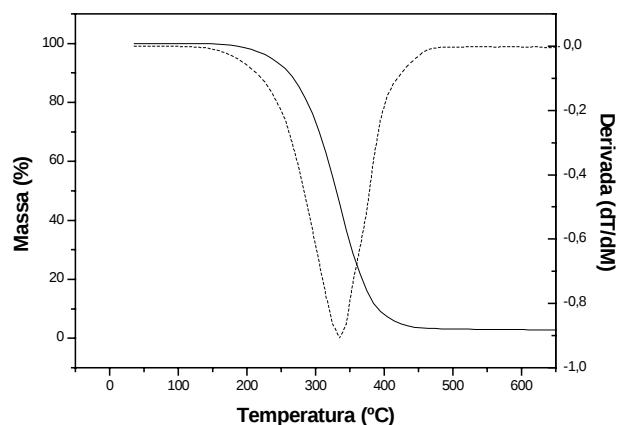


Figura 4 – Curvas TG/DTG da amostra de óleo sintético após o uso em motor automotivo em atmosfera dinâmica de nitrogênio, $\beta = 5 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Na curva termogravimétrica referente à amostra de óleo antes do uso em motor automotivo do óleo mineral (Figura 1) observou-se três etapas de decomposição térmica entre as temperaturas de 100° C a 530° C. A etapa I ocorreu na faixa de temperatura entre 100° C e 385° C, sendo observado nesta etapa a presença de uma inflexão bastante acentuada na temperatura de 320° C. Segundo Santos, (2004) a perda de massa observada nesta etapa é atribuída a eliminação de compostos de baixo peso molecular seguida pela degradação de hidrocarbonetos.

Nas etapas II e III, cuja perda de massa encontra-se entre 385° C e 425°C para etapa II e 425°C e 530° C para etapa III, têm-se um comportamento associado à decomposição térmica decorrente da eliminação de hidrocarbonetos com altos pesos moleculares (Santos, 2004).

Estas etapas são consideradas de grande importância para a determinação da estabilidade térmica dos óleos lubrificantes, pois correspondem ao processo de volatilização dos componentes de baixa e larga distribuição de peso molecular.

A Figura 2 representa a curva termogravimétrica referente à amostra de óleo mineral após o uso em motor automotivo. Observou-se neste perfil termogravimétrico, quatro etapas distintas e melhor definidas de decomposição térmica entre as temperaturas de 85° C a 495° C. A etapa I ocorreu na faixa de temperatura entre 85° C e 310° C e a etapa II entre 310° C e 345° C. Assim como a etapa I, a etapa II corresponde à perda de componentes de baixo peso molecular. Nas etapas III e IV para a amostra de óleo após uso em motor automotivo (degradada) têm-se uma decomposição térmica decorrente da eliminação de hidrocarbonetos com altos pesos moleculares. A etapa III ocorreu entre 345° C e 445° C. Já a quarta etapa ocorreu entre 445° C e 495° C.

Pode-se observar através das curvas TG uma diminuição na temperatura de início da decomposição térmica para a amostra degradada. As curvas DTG mostram um decréscimo na temperatura de pico da decomposição destes materiais, ocasionado pelo estado de degradação em que se encontra a amostra de óleo mineral após uso automotivo por 7500Km.

Na curva termogravimétrica referente à amostra de óleo sintético antes do uso em motor automotivo (Figura 3) observou-se apenas uma etapa de decomposição térmica entre as temperaturas de 127° C a 503,83° C, considerando-se que este óleo foi totalmente volatilizado na faixa de temperatura do ensaio. O comportamento apresentando pelo óleo sintético pode ser associado ao fato desta classe de óleo possuir uma composição química mais uniforme e ser isento de contaminantes. Estes óleos resultam de reações químicas entre componentes específicos e de baixo peso molecular e, por isso, apresentam características físico-químicas mais bem definidas.

Segundo Deneen, (1994) ao contrário dos óleos minerais, que possuem naturalmente uma complexa mistura de moléculas de hidrocarbonetos, os fluídos de base sintética têm uma estrutura molecular controlada, que lhes assegura uma ampla gama de propriedades específicas. Estes óleos possuem uma maior estabilidade térmica podendo resistir a operações em altas temperaturas, o que pode ser observado através da temperatura inicial de degradação, sendo maior nos óleos sintéticos. Os óleos sintéticos apresentaram uma temperatura inicial de degradação de 127°C e os óleos minerais 100°C. Foi observada uma degradação mais uniforme do óleo sintético se comparado ao óleo mineral.

A Figura 4 representa a curva termogravimétrica referente à amostra de óleo mineral após o uso em motor automotivo, observou-se neste perfil termogravimétrico apenas uma etapa de decomposição térmica entre as temperaturas de 127° C a 493,63° C.

Neste tipo de óleo não foi observada diminuição na temperatura inicial de decomposição térmica para a amostra degradada, manteve-se a mesma temperatura para ambas as amostras do óleo mineral. Porém as curvas DTG apresentaram um decréscimo na temperatura de pico da decomposição, que pode ser atribuída estado de degradação em que se encontra a amostra.

A Tabela 1 mostra os resultados obtidos das curvas TG/DTG para as amostras de óleo mineral não degradada e degradada, a uma razão de 5 °C.min⁻¹ em atmosfera dinâmica de nitrogênio.

Tabela 1 – Etapas de perda de massa percentual da amostra de óleo mineral não degradado e degradado com taxa de aquecimento de 5°Cmin⁻¹

Etapas	Amostra não degradado		Amostra degradada	
	T (°C)	m (%)	T (°C)	m (%)
I	100-385	57,34	85-310	20,74
II	385-425	23,4	310-345	16,28
III	425-530	18,78	345-445	58,65
IV			445-495	6,44
Temperatura máxima de pico	410°C		370°C	
Resíduo (T=550 °C)	0,36%		2,24%	

Pode-se observar que com a degradação da amostra ocorre uma diminuição da perda de massa na primeira e na segunda etapa. Na etapa III a perda de massa aumenta, sugerindo a formação de compostos de maior peso molecular, que se decompõem em temperaturas mais elevadas.

Para a amostra degradada observa-se a ocorrência de uma maior quantidade de resíduo a 550°C, o que é tido como indicativo de uma maior presença de compostos de alto peso molecular carbonizados nesta amostra.

A Tabela 2 mostra os resultados obtidos das curvas TG/DTG para as amostras de óleo sintético não degradada e degradada, a uma razão de 5 °C.min⁻¹ em atmosfera dinâmica de nitrogênio.

Tabela 2 – Etapas de perda de massa percentual da amostra de óleo sintético não degradado e degradado com taxa de aquecimento de 5°Cmin⁻¹

Etapas	Amostra não degradado		Amostra degradada	
	<i>T</i> (°C)	<i>m</i> (%)	<i>T</i> (°C)	<i>m</i> (%)
I	127-503,83	98,32	127-493,63	96,77
Temperatura máxima de pico	344,65°C		334,81°C	
Resíduo (T=550 °C)	1,48%		3,84%	

Novamente para a amostra degradada observa-se a ocorrência de uma maior quantidade de resíduo a 550°C, o que indica uma maior presença de compostos insolúveis decorrentes do estado de degradação em que se encontra a amostra.

4. Conclusões

- A partir do estudo termogravimétrico comparativo para óleos minerais e sintéticos concluiu-se que:
- As amostras de óleo mineral degradadas (após o uso) apresentam estabilidade térmica inferior à do óleo mineral virgem. Esta menor estabilidade térmica é caracterizada por uma redução na sua temperatura inicial de degradação e pelo surgimento de outras etapas de perda de massa durante o ensaio termogravimétrico;
 - Apesar de apresentarem uma temperatura final de decomposição térmica inferior à do óleo mineral, o óleo lubrificante sintético apresentou um perfil de decomposição mais uniforme e sua temperatura inicial de perda de massa durante o ensaio termogravimétrico não foi afetada pela degradação após uso automotivo. Estudos indicam que o óleo sintético possui melhor estabilidade térmica que o óleo mineral, este comportamento é atribuído à composição química e estrutura molecular controlada e isenta de contaminantes dos óleos sintéticos.

7. Agradecimentos

ANP/ PRH-25, FINEP, CTBRASIL, DEMa.

8. Referências

- BROWN, M. E. *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications*, London, (1987).
- CERQUEIRA, C. P. Estudo do reaproveitamento energético de óleos lubrificantes usados. Dissertação (Mestrado em regulação da indústria de energia), Universidade Salvador, Salvador, 2004.
- DENEEN, D. *MAchine Design*, 66 (18) 130 (1994).
- HSU, S. M. Nano-lubrication: concept and design. *Tribology International* 37 (2004) 537 545.
- MATOS, J. R; MIYANO, M. H; SIQUEIRA, L. Ilustração da influência da razão de aquecimento nos resultados de termogravimetria. *Química Nova*, 23 (1),2000.
- SOUZA, M. S. M. Métodos analíticos para lubrificantes e isolantes. *Química e Derivados*, n 382, p. 20-28, 2000
- SANTOS, J. C. O; SANTOS, I. M. G; SOUZA, A. G; SOBRINHO, E. V; FERNANDES, V. J. Jr; Thermoanalytical and rheological characterization of automotive mineral lubricants after thermal degradation. *Fuel* 83 (2004) 2398 2399
- VIEGAS, J.C. *Tribologia*,2003