

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

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE ÓLEOS LUBRIFICANTES AUTOMOTIVOS POR CROMATOGRAFIA GASOSA / ESPECTROMETRIA DE MASSA

José Carlos Oliveira Santos¹, Eledir Vitor Sobrinho², Antonio Gouveia de Souza², Ieda Maria Garcia dos Santos², Marta Maria da Conceição²

¹ Universidade Estadual da Paraíba, DQ/CCT/UEPB, Bodocongó, Campina Grande - PB, zecarlosuepb@yahoo.com.br

² Universidade Salvador, DEAR/UNIFACS, Salvador – BA, eledir@unifacs.br.

³ Universidade Federal da Paraíba, LTM/DQ/CCEN/UFPB, Campus I, João Pessoa – PB, gouveia@quimica.ufpb.br

Resumo – A degradação de óleos lubrificantes sob condições de uso é um problema que envolve grandes perdas econômicas. A oxidação é o agente primário da degradação, e este fato tem motivado vários estudos. Este trabalho apresenta o estudo do processo de degradação térmica de óleos lubrificantes automotivos de base mineral, sintética e semi-sintética através da determinação dos principais compostos presentes nos óleos antes e após processo de degradação, por cromatografia gasosa / espectrometria de massa (CG/EM). As análises de CG/EM mostram a redução no número de compostos de cadeia longa C22-C25, bem como o aparecimento de novos compostos com a presença do oxigênio nos lubrificantes degradados.

Palavras-Chave: óleos lubrificantes; degradação; oxidação

Abstract – The lubricant oil degradation under operation conditions is a problem that involves meaningful economical losses. Oxidation is the primary agent of degradation, and has given rise to many studies. This work shows the study of the thermal degradation process of mineral, fully-synthetic and semi-synthetic automotive lubricant oils through of the determination of principal compounds present in the oils before and after degradation process, by using gas chromatography / mass spectrometry (GC/MS). The GC/MS analysis showed the decrease in number of long chain compounds C22-C25, besides the appearing of the new compounds with a presence of oxygen in the degraded lubricants.

Keywords: lubricant oils, degradation, oxidation

1. Introdução

O Brasil consome anualmente cerca de 1.000.000 m³ de óleo lubrificante. Esses óleos lubrificantes representam cerca de 2% dos derivados do petróleo, sendo um dos poucos que não são totalmente consumidos durante o seu uso. É composto de óleos básicos (hidrocarbonetos saturados e aromáticos) que são produzidos a partir do petróleo e aditivados de forma a conferir as propriedades necessárias para seu uso como lubrificantes (Freitas et al., 2003; Assunção Filho et al., 2003).

Durante o seu uso na lubrificação dos equipamentos, a degradação térmica e oxidativa do óleo lubrificante e o acúmulo de contaminantes torna necessária a sua troca. Além disso, parte do óleo é queimada no próprio motor, devendo ser repostado. A oxidação é o agente primário da degradação dos lubrificantes (Keller e Saba, 1996; Naldu et al., 1984), e sua ocorrência tem motivado muitas pesquisas tentando esclarecer a química da oxidação dos lubrificantes. De acordo com Santos et al. (2004), os óleos lubrificantes são misturas multicomponentes, por isso, a complexidade de sua degradação tem frustrado a resolução do controle desta reação fundamental (oxidação) nos estudos experimentais.

Com base nestas informações, neste trabalho foi realizado o estudo da degradação térmica de óleos lubrificantes automotivos comerciais, através da cromatografia gasosa juntamente com o suporte de técnicas espectrometria de massa.

2. Experimental

2.1. Amostras

As amostras de óleos lubrificantes automotivos foram adquiridas no comércio local, sendo todas produzidas por indústrias brasileiras. Neste estudo, foram utilizados óleos lubrificantes minerais com e sem aditivos, sintéticos e semi-sintéticos (mistos), todos destinados à aplicação em motores a gasolina, álcool e gás natural, cujas características estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1 Características dos óleos lubrificantes analisados.

Óleos Lubrificantes	Base	Aditivos	Especificação
Mineral	Parafínica	Antidesgaste, antioxidante, detergente/dispersante, inibidores de ferrugem e espuma, melhorador do índice de viscosidade	API SJ SAE 40W
Mineral sem aditivos	Parafínica	Não contém	API SJ SAE 40W
Sintético	Sintética	Antidesgaste, antioxidante, detergente, dispersante, inibidores de espuma, melhorador do índice de viscosidade	API SJ SAE 20W/50
Semi-sintético	Parafínica e sintética	Antidesgaste, antioxidante, detergente, dispersante, inibidores de ferrugem e espuma, melhorador do índice de viscosidade	API SJ SAE 20W/50

A degradação térmica dos óleos lubrificantes automotivos foi realizada em condições de uso, sob atmosfera de ar, com temperatura de 210 °C durante 48 horas.

2.2 Cromatografia Gasosa / Espectrometria de Massa (CG/EM)

Os perfis cromatográficos foram obtidos no modo de impacto eletrônico. As análises foram realizadas no equipamento de CG/EM, modelo CG/MS-QP5050 da Shimadzu usando uma coluna capilar de sílica fundida (50 m x 0,2 mm; di = 0,2 µm, PONA, HP) com dimetilsiloxano como fase estacionária. O gás hélio foi usado como gás de arraste com fluxo de 0,8 mL/min. Alíquotas de 0,4 µL das amostras de óleos lubrificantes foram injetadas no modo split (1:100). A coluna foi mantida a 40°C durante 3 minutos e aquecida em seguida até 150°C, a uma razão de 5°C/min. A temperatura final foi mantida por 10 minutos.

A identificação dos diversos constituintes presentes tanto nas amostras degradadas como nas não-degradadas, foi realizada utilizando-se o banco de dados da biblioteca NIST (National Institute of Standards of Technology) através do software acoplado ao sistema de análise CG/EM. Além disso, os padrões de fragmentação e os cromatogramas de massas dos diversos constituintes também foram utilizados.

3. Resultados e Discussão

O perfil característico CG/EM, das amostras de óleos lubrificantes, conta com muitos picos, sendo que foram considerados, para efeito de comparação com as demais amostras, os constituintes mais representativos, que foram selecionados da seguinte maneira: foram escolhidos aqueles constituintes mais abundantes nas amostras-padrão, de acordo com o seu tempo de retenção e com a percentagem de área maior que 4,9%.

A identificação dos diversos constituintes, presentes tanto nas amostras-padrão quanto nas degradadas, foi realizada utilizando-se o banco de dados da biblioteca NIST do software acoplado ao sistema CG/EM. Foram considerados identificados aqueles constituintes que obtiveram uma semelhança maior igual a 90%. Além disso, os padrões de fragmentação e os cromatogramas de massas dos diversos constituintes também foram utilizados.

As Figuras 1-2 ilustram os perfis cromatográficos CG/EM de alguns óleos lubrificantes degradados e não-degradados. Observa-se que os perfis cromatográficos das amostras são bastante complexos. Além disso, eles são muito semelhantes sendo marcante a presença dos picos referentes aos hidrocarbonetos de cadeia longa (entre 20 e 25 carbonos).

A maioria das amostras é constituída por alcanos de cadeia longa de 20 a 25 carbonos. À medida que essas amostras são degradadas, ocorre a perda de carbono dessas cadeias.

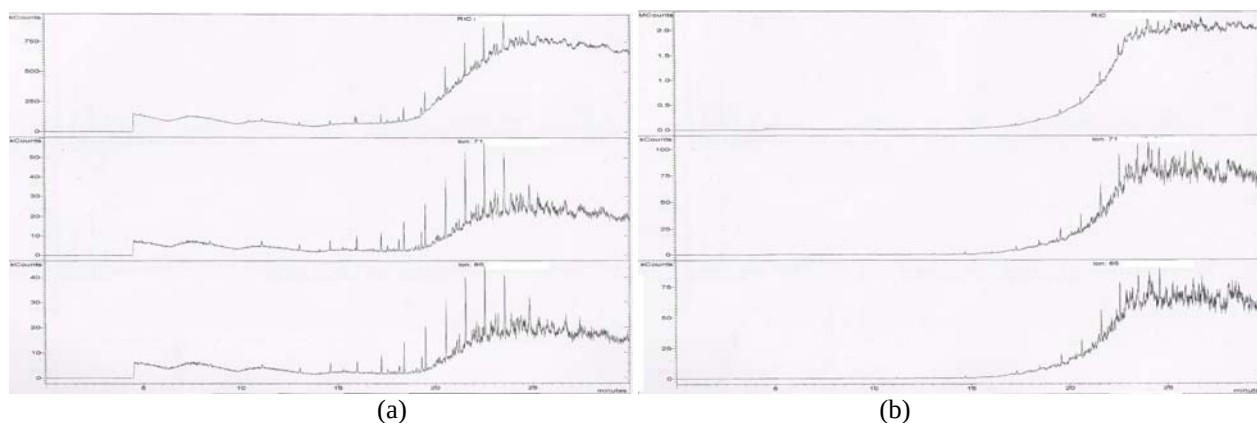


Figura 1. Cromatograma CG/EM do óleo lubrificante mineral: (a) não-degradado e (b) degradado

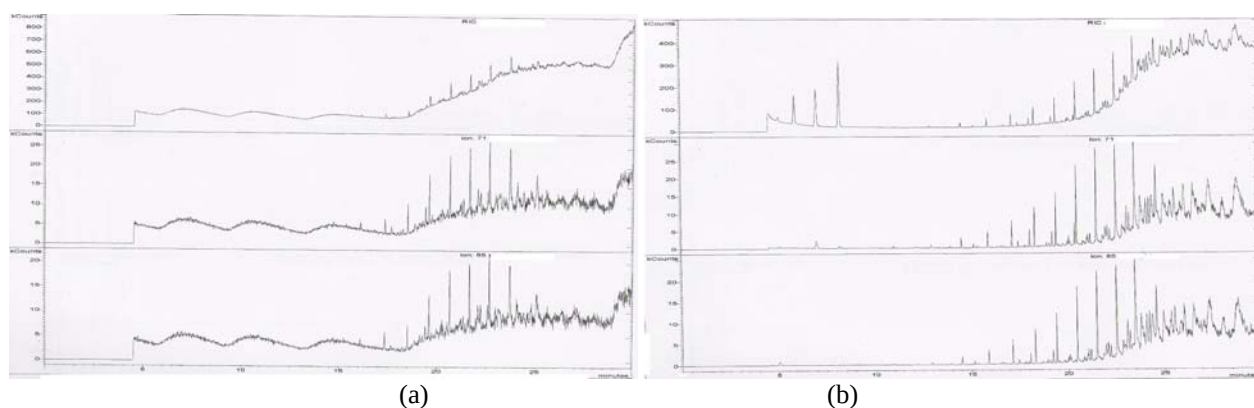


Figura 2. Cromatograma CG/EM do óleo lubrificante mineral sem aditivos: (a) não-degradado e (b) degradado

As Tabelas 2-5 apresentam os principais compostos identificados por CG/EM para o óleo lubrificante, de acordo com seu tempo de retenção, obtidos a partir dos padrões de fragmentação e dos cromatogramas de massas dos diversos constituintes.

Tabela 2. Principais compostos identificados por CG/EM para o óleo lubrificante mineral antes e após degradação

Condições	Tempo de retenção (min)	Composto mais abundante
Não-degradado	13,051	Docosano (C22)
	14,622	Tricosano (C23)
	15,994	5-propil decano (C ₁₃ H ₂₈)
	17,245	Pentacosano (C25)
	18,420	Pentacosano (C25)
	19,324	Tetracosano (C24)
	19,513	Docosano (C22)
	20,564	Docosano (C22)
	21,577	Tetracosano (C24)
	22,564	Pentacosano (C25)
Degradado	23,572	Docosano (C22)
	14,684	Docosano (C22)
	17,304	Tetradecano (C ₁₄ H ₃₀)
	18,469	2,6,10-trimetil dodecano (C ₁₅ H ₃₂)
	19,559	Tridecano (C13)
	20,610	2-metil-6-propil dodecano (C ₁₆ H ₃₄)
	21,608	Tetracosano (C24)
	22,569	2-metil-6-propil dodecano, (C ₁₆ H ₃₄)
	23,494	2-metil-6-propil dodecano, (C ₁₆ H ₃₄)
	24,580	Pentacosano (C25)

Tabela 3. Principais compostos identificados por CG/EM para o óleo mineral sem aditivos antes e após degradação

Condições	Tempo de retenção (min)	Composto mais abundante
Não-degradado	16,096	Tetracosano (C24)
	17,346	Tricosano (C23)
	18,515	Pentacosano (C25)
	19,617	Pentacosano (C25)
	20,671	Pentacosano (C25)
	22,681	Docosano (C22)
	23,728	Docosano (C22)
Degradado	5,873	2-Butanol (C ₄ H ₁₀ O)
	6,986	Acido acético butil éster (C ₆ H ₁₂ O ₂)
	8,175	O-(2-metilpropil) hidroxilamina (C ₄ H ₁₁ NO)
	14,489	Heneicosano (C21)
	15,874	Tetracosano (C24)
	17,126	Pentacosano (C25)
	18,041	Docosano (C22)
	18,297	Tricosano (C23)
	19,208	Tetracosano (C24)
	19,409	Tricosano (C23)
	20,373	2-metil, 2-etil-1-propil-1,3-propanedil éster ácido propanóico (C ₁₆ H ₃₀ O ₄)
	20,467	Docosano (C22)
	22,503	Docosano (C22)
	23,474	Docosano (C22)
	24,567	Pentacosano (C25)

Tabela 4. Principais compostos identificados por CG/EM para o lubrificante semi-sintético antes e após degradação

Condições	Tempo de retenção (min)	Composto mais abundante
Não-degradado	13,068	Tetracosano (C24)
	14,648	Tricosano (C23)
	16,032	Docosano (C22)
	17,287	Docosano (C22)
	18,450	Tricosano (C23)
	19,558	Tricosano (C23)
	20,615	Docosano (C22)
	21,630	Pentacosano (C25)
	21,577	Tetracosano (C24)
	22,636	Docosano (C22)
	23,689	Pentacosano (C25)
Degradado	5,926	2-Butanol (C ₄ H ₁₀ O)
	7,061	Acido acético, butil éster (C ₆ H ₁₂ O ₂)
	8,233	O-(2-metilpropil) hidroxilamina, (C ₄ H ₁₁ NO)
	14,547	Docosano (C22)
	15,926	Tetracosano (C24)
	17,175	Pentacosano (C25)
	18,346	Pentacosano (C25)
	19,254	Tetracosano (C24)
	19,449	Tricosano (C23)
	20,510	Tricosano (C23)
	21,524	Tricosano (C23)
	22,517	Tricosano (C23)
	23,465	Pentacosano (C25)

Tabela 5. Principais compostos identificados por CG/EM para o óleo lubrificante sintético antes e após degradação

Condições	Tempo de retenção (min)	Composto mais abundante
Não-degradado	14,585	Tetracosano (C24)
	15,951	Tetracosano (C24)
	17,205	Pentacosano (C25)
	18,122	Docosano (C22)
	18,376	Pentacosano (C25)
	19,284	Docosano (C22)
	19,480	Pentacosano (C25)
	20,528	Pentacosano (C25)
	21,535	Pentacosano (C25)
	22,511	Tricosano (C23)
	23,494	Pentacosano (C25)
Degradado	11,123	Heneicosano (C21)
	13,056	Tetracosano (C24)
	14,627	Docosano (C22)
	16,001	Docosano (C22)
	17,251	Pentacosano (C25)
	18,425	Tricosano (C23)
	19,524	Tricosano (C23)
	20,574	Pentacosano (C25)
	21,578	Tricosano (C23)
	22,536	Tetracosano (C24)
	23,475	Tetracosano (C24)
	24,555	Pentacosano (C25)

Os óleos lubrificantes minerais apresentaram picos principais relativos à presença de compostos de cadeia longa de carbonos que variam de 22 a 25 carbonos com predominância de docosano, além do 5-propil-decano para o óleo não-degradado, enquanto que para as amostras degradadas, verificou-se a presença de poucos picos relacionados a compostos de 22-25 carbonos, sendo observadas modificações na estrutura destes óleos, com o aparecimento dos picos referentes a compostos com quantidades de carbonos bastante inferiores, como o tetradecano, o tridecano e o 2,6,10-trimetil dodecano ($C_{15}H_{32}$), além de três picos referentes ao 2-metil-6-propil-dodecano ($C_{16}H_{34}$). Verifica-se, claramente, o processo de quebra das cadeias carbônicas durante a degradação térmica.

Para os óleos lubrificantes minerais sem aditivos foram observados, como picos principais, compostos de cadeia longa de carbonos que variam de 22 a 25 carbonos (não-degradado) com predominância de pentacosano, e de 21-25 carbonos (degradado) com predominância de docosano. Após degradação, foram observadas modificações na estrutura destes óleos, como o aparecimento dos picos referentes aos compostos: 2-butanol ($C_4H_{10}O$); ácido acético butil éster ($C_6H_{12}O_2$); 2-metil-2-etil-1-propil-ácido propanóico 1,3-propanodiil éster ($C_{16}H_{30}O_4$) e do O-(2-metilpropil)-hidroxilamina ($C_4H_{11}NO$), indicando a ocorrência de oxidação dos compostos.

Nos óleos lubrificantes sintéticos, pode-se observar, como picos principais, compostos de cadeia longa de carbonos que variam de 22 a 25 carbonos (não-degradado) com predominância de pentacosano, e de 21-25 carbonos (degradado), não sendo observadas maiores modificações na estrutura destes óleos lubrificantes.

Os óleos lubrificantes semi-sintéticos apresentam, como picos principais, compostos de cadeia longa de carbonos que variam de 22 a 25 carbonos (não-degradado) com predominância de docosano, e de 22-25 carbonos (degradado), sendo observadas modificações na estrutura destes óleos, com o aparecimento de picos bastante intensos referentes aos compostos: 2-butanol ($C_4H_{10}O$); ácido acético butil éster ($C_6H_{12}O_2$) e do O-(2-metilpropil)-hidroxilamina ($C_4H_{11}NO$), indicando a ocorrência de oxidação pela ocorrência de mudanças na composição.

4. Conclusões

Durante o processo de degradação térmica, algumas amostras de óleos lubrificantes minerais e sintéticos, formaram partículas em suspensão e gomas que ficaram depositadas. As análises de CG/EM mostraram a redução no número de compostos de cadeia longa C22-C25, bem como o aparecimento de novos compostos com a presença do oxigênio nos lubrificantes degradados. Os óleos lubrificantes degradaram-se por um mecanismo que envolve a reação com o oxigênio do ar atmosférico, alterando sua composição química, prejudicando sua capacidade de lubricidade.

De acordo com os resultados, pode-se verificar que o óleo lubrificante de base totalmente sintética, foi o mais resistente a degradação.

5. Referências

- ASSUNÇÃO FILHO, J. L., MOURA, L. G. M., RAMOS, A. C. S. Recuperação de óleos lubrificantes usados através de extração por solvente e adsorção sobre sólidos. In: *Anais do 1º Workshop de Química Analítica de Petróleo e Derivados*. São Luís: UFMA, 2003, 46.
- FREITAS, R. V., DAMASCENO, C. P., CERQUEIRA, C. P., PONTES, L. A. M. Remoção de metais em óleos lubrificantes usados utilizando argila ativada. In: *Anais do 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás*. Rio de Janeiro: 2003, CD.
- KELLER, M. A., SABA, C. S. Oxidative stability and degradation mechanism of a cyclotriphosphazene lubricant. *Anal. Chem.*, v. 68, n. 19, p. 3489-3492, 1996.
- NALDU, S. K, KLAUS, E. E., DUDA, J. L. Evaluation of liquid phase oxidation products of ester and mineral oil lubricants. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, v. 23, p. 613-619, 1984.
- SANTOS, J. C. O., SOUZA, A. G., SANTOS, I. M. G., CONCEIÇÃO, M. M., SOBRINHO, E. V., FERNADES JUNIOR, V. J. T Thermoanalytical and rheological characterization of automotive mineral lubricants after thermal degradation. *Fuel*, v. 83, n. 17, p. 2393-2399, 2004.