



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

ESTIMATIVA DA CAPACIDADE CALORÍFICA DE ÓLEOS LUBRIFICANTES AUTOMOTIVOS POR DSC

José Carlos Oliveira Santos¹, Maristela Alves da Silva¹, Antonio Gouveia de Souza², Ieda Maria Garcia dos Santos², Viviane Muniz Fonseca³, Laura Hecker de Carvalho³, Joyce Batista Azevedo³

¹ Departamento de Química, CCT, Universidade Estadual da Paraíba, Campus I, Bodocongó, 58109-790, Campina Grande, Paraíba, Brasil, E-mail: zecarlosuepb@yahoo.com.br

² LCLBio, Departamento de Química, CCEN, Universidade Federal da Paraíba, Campus I, 58059-900, João Pessoa, Paraíba, Brasil, E-mail: agouveia@quimica.ufpb.br

³ Departamento de Engenharia de Materiais, CCT, Universidade Federal de Campina Grande, Campus I, Bodocongó, 58109-970, Campina Grande, Paraíba, Brasil, E-mail: viviane@dema.ufcg.edu.br

Resumo – A determinação da capacidade calorífica dos óleos lubrificantes automotivos é de fundamental importância prática no ramo da engenharia petroquímica, uma vez que os valores da capacidade calorífica podem ser aplicados na avaliação de outras propriedades termodinâmicas básicas de outros tipos de lubrificantes. Neste trabalho foram determinados os valores da capacidade calorífica de óleos lubrificantes automotivos minerais, minerais sem aditivos, sintéticos e semi-sintéticos degradados e não-degradados através da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) na faixa de temperatura de 40-180 °C. Os resultados demonstram que a capacidade calorífica do óleo lubrificante mineral é mais elevada do que a dos óleos sintético e semi-sintético. Ficou evidenciado que a capacidade calorífica dos óleos lubrificantes testados aumenta com a temperatura de degradação induzida.

Palavras-Chave: Capacidade calorífica; lubrificantes; DSC

Abstract – Specific heat capacity determination of automotive lubricant oils is of the utmost importance in petrochemical engineering since specific heat capacity values can be used to evaluate other thermodynamic properties of other kinds of lubricants. In this work the specific heat capacity values of three kinds of lubricants oils - mineral without additives, a fully synthetic and semi- synthetic lubricant oil– before and after induced thermal degradation were determined by differential scanning calorimetry (DSC) in the 40-180°C range. The results showed the mineral lubricant oil to have the highest heat capacity among the lubricant oils investigated. The results evince the heat capacity of all lubricant oils investigated to increase with the induced degradation temperature.

Keywords: Heat capacity, lubricants, DSC

1. Introdução

O conhecimento da capacidade calorífica (C_p) dos derivados do petróleo e de suas misturas é de grande importância prática no ramo da engenharia petroquímica, pois está associada com as operações de refinaria de petróleo e outros processos correlatos (Zanier e Jackle, 1996). No desenvolvimento dos equipamentos, o conhecimento dos valores da capacidade calorífica, em vários intervalos de temperatura, é de fundamental importância, porque estes dados podem ajudar no estabelecimento de condições de armazenamento prolongado ou de operações a baixas temperaturas. A capacidade calorífica pode ser usada para avaliação de outras propriedades termodinâmicas básicas de outros combustíveis (Santos et al., 2004a; Kasprzycka-Guttman e Odzeniak, 1991).

Dados experimentais consistentes sobre a capacidade calorífica de derivados do petróleo são bastante limitados na literatura, e alguns dados estão disponíveis em pequenos intervalos de temperatura para a grande maioria destes derivados. Diferenças na composição dos óleos lubrificantes automotivos podem resultar em significantes diferenças na sua capacidade calorífica.

Nos últimos anos, a calorimetria exploratória diferencial tem sido bastante usada na determinação da capacidade calorífica de misturas de hidrocarbonetos (Steele e Chirico, 1989). Isto ocorre, pois através deste método podem-se obter resultados com grande sensibilidade e precisão.

O objetivo deste trabalho é estimar os valores da capacidade calorífica de óleos lubrificantes automotivos minerais, sintéticos e semi-sintéticos usando Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

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.

A degradação térmica dos óleos lubrificantes automotivos foi realizada em condições de uso, sob atmosfera de ar, com temperaturas de 150, 170, 190 e 210 °C, durante 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 24, 36 e 48 horas, totalizando 160 amostras degradadas.

2.2 Medida da Capacidade Calorífica (C_p)

Os ensaios de medida da capacidade calorífica dos óleos lubrificantes degradados e não-degradados, foram realizados a partir dos dados obtidos por DSC (Santos *et al.*, 2004b), sendo os cálculos realizados com base na execução do programa de temperatura descrito na Tabela 1:

Tabela 1. Programa para determinação da capacidade calorífica

Razão de aquecimento (°C min ⁻¹)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
5	40	5
10	200	5

A capacidade calorífica da amostra (C_s), do material de referência (C_r) e a razão de aquecimento são proporcionais a α pela relação:

$$C_s - C_r = \left(\frac{T_s - T_r}{\alpha R} \right) \quad (1)$$

onde: T_s = temperatura da amostra no estado estável; T_r = temperatura do material de referência; R = constante do instrumento (resistência térmica entre a amostra, material de referência e forno). Desta forma, $(T_s - T_r)$ é proporcional à diferença na capacidade calorífica da amostra e da referência. Consequentemente, se o deslocamento do DSC é S e a constante de proteção é k , tem-se a expressão:

$$C_s - C_r = kS \quad (2)$$

onde o deslocamento S é ilustrado na Figura 1.

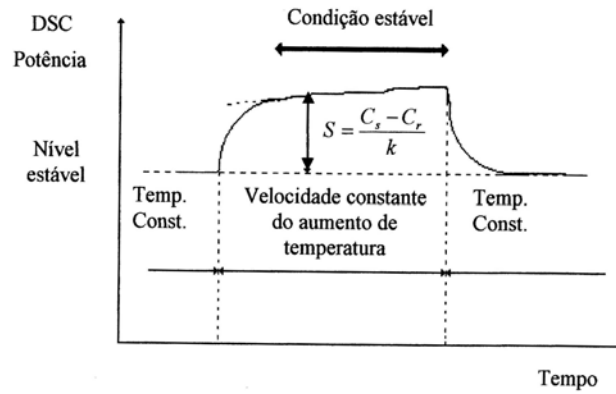


Figura 1. Curva DSC para a determinação da capacidade calorífica.

Na determinação da capacidade calorífica, foram utilizadas as seguintes condições: medida com o recipiente da amostra vazio (branco); medida do material de referência (safira); medida da capacidade calorífica da amostra de óleo lubrificante, de massa m_0 , em gramas, no recipiente da amostra.

Sejam C_s^h e C_r^h as capacidades caloríficas do suporte da amostra e do suporte do material de referência, e c_0 e c , os calores específicos do material de referência e da amostra, respectivamente, as seguintes relações podem ser obtidas:

$$(C_s^h - C_r^h) = kS_1 \quad (3)$$

$$(C_s^h - m_0 c_0) - C_r^h = kS_2 \quad (4)$$

$$(C_s^h - mc) - C_r^h = kS_3 \quad (5)$$

onde S_1 , S_2 e S_3 são, respectivamente, os deslocamentos térmicos do DSC referentes ao branco, referência e amostra, conforme descrito na Figura 2.

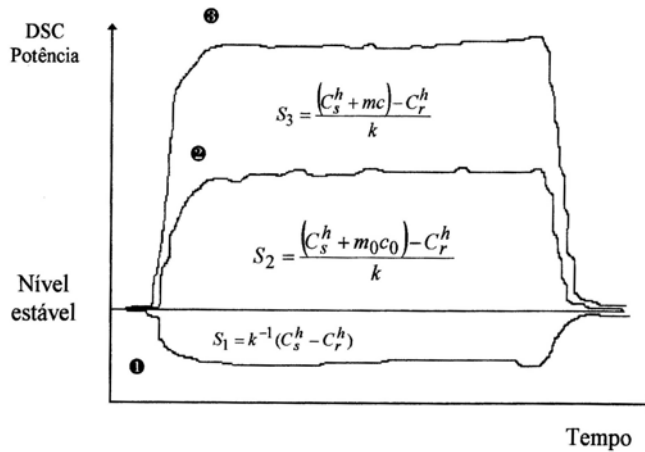


Figura 2. Curvas DSC resultantes do branco, referência e amostra.

Trabalhando-se com as Equações 3.5, 3.6 e 3.7, chega-se à expressão:

$$\frac{mc}{m_0 c_0} = \frac{S_3 - S_1}{S_2 - S_1} \quad (6)$$

Assim, o calor específico das amostras de óleos lubrificantes automotivos foi calculado pela Equação 7:

$$c = \frac{m_0 c_0}{m} \cdot \frac{S_3 - S_1}{S_2 - S_1} \quad (7)$$

3. Resultados e Discussão

A capacidade calorífica dos óleos lubrificantes automotivos foi determinada por DSC. A Tabela 4.28 mostra os resultados desta análise para as amostras de óleos lubrificantes não degradadas.

Tabela 2. Capacidade calorífica dos óleos lubrificantes não degradados.

Óleos	Cp (J g ⁻¹ °C ⁻¹)							
lubrificantes	40°C	60°C	80°C	100°C	120°C	140°C	160°C	180°C
Mineral	2,534	2,865	3,069	3,101	3,648	4,052	4,689	5,458
Mineral sem aditivo	2,329	2,661	2,832	2,867	3,345	3,724	4,297	4,986
Sintético	2,382	2,714	2,890	2,944	3,430	3,825	4,424	5,122
Semi-sintético	2,316	2,675	2,861	2,894	3,360	3,732	4,314	5,015

Pode-se verificar que os óleos lubrificantes minerais apresentaram uma capacidade de transferência de calor mais acentuada quando comparados com os óleos sintéticos e semi-sintéticos. Este comportamento pode ser atribuído à estrutura química destas amostras, uma vez que, os óleos minerais são constituídos basicamente de hidrocarbonetos na faixa de 20 a 25 carbonos, enquanto que os sintéticos, na sua grande maioria, derivados de ésteres, e os semi-sintéticos, uma mistura destes dois tipos de óleos (Santos et al., 2005). Verifica-se ainda, que a presença dos aditivos, principalmente aditivos extrema pressão (EP) provoca um aumento no calor específico devido ao rompimento da película lubrificante. Com o aquecimento, a presença destes aditivos gera um calor responsável pela reação química que libera os compostos que agirão como lubrificantes.

A Tabela 3 apresenta os valores da capacidade calorífica em função do tempo e temperatura de degradação térmica induzida dos óleos lubrificantes automotivos obtidos por DSC.

Tabela 3. Capacidade calorífica dos óleos lubrificantes degradados.

Óleos lubrificantes	Condições das amostras	Cp (J g ⁻¹ °C ⁻¹)							
		40°C	60°C	80°C	100°C	120°C	140°C	160°C	180°C
Mineral	150 °C/24 h	2,370	2,711	2,898	2,940	3,464	3,874	4,468	5,213
	150 °C/48 h	2,763	3,199	3,315	3,368	3,945	4,402	5,226	5,400
	170 °C/24 h	2,379	2,715	2,902	2,945	3,445	3,854	4,456	5,181
	170 °C/48 h	2,245	2,555	2,739	2,777	3,223	3,665	4,214	4,876
	190 °C/24 h	2,398	2,750	2,930	2,980	3,474	3,872	4,473	5,164
	190 °C/48 h	2,238	2,593	2,799	2,852	3,341	3,737	4,303	4,826
	210 °C/24 h	2,328	2,678	2,874	2,927	3,426	3,833	4,414	5,086
	210 °C/48 h	2,269	2,595	2,789	2,841	3,333	3,703	4,265	4,947
Mineral Sem Aditivos	150 °C/24 h	2,298	2,606	2,775	2,803	3,302	3,699	4,307	5,022
	150 °C/48 h	2,217	2,509	2,656	2,674	3,136	3,522	4,090	4,881
	170 °C/24 h	2,379	2,736	2,909	2,948	3,455	3,863	4,496	5,214
	170 °C/48 h	2,281	2,593	2,789	2,827	3,311	3,703	4,291	4,978
	190 °C/24 h	2,243	2,569	2,725	2,746	3,226	3,612	4,191	4,874
	190 °C/48 h	2,075	2,342	2,466	2,510	2,945	3,330	3,913	4,572
	210 °C/24 h	1,314	1,384	1,464	1,497	1,747	2,000	2,378	2,754
	210 °C/36 h	0,691	1,202	0,911	0,539	0,592	0,723	0,907	1,120
Sintético	150 °C/24 h	2,344	2,661	2,838	2,897	3,401	3,809	4,432	5,158
	150 °C/48 h	2,300	2,636	2,808	2,842	3,343	3,726	4,297	4,962
	170 °C/24 h	2,347	2,682	2,877	2,927	3,435	3,813	4,412	5,140
	170 °C/48 h	2,292	2,586	2,757	2,794	3,276	3,664	4,241	4,976
	190 °C/24 h	2,359	2,701	2,877	2,934	3,443	3,831	4,418	5,088
	190 °C/48 h	2,282	2,617	2,806	2,865	3,354	3,736	4,276	4,971
	210 °C/24 h	2,442	2,788	2,982	3,037	3,557	3,949	4,526	5,246
	210 °C/48 h	2,356	2,696	2,870	2,913	3,423	3,829	4,432	5,171
Semi- Sintético	150 °C/24 h	2,324	2,671	2,844	2,899	3,389	3,770	4,317	4,999
	150 °C/48 h	2,312	2,620	2,777	2,803	3,266	3,643	4,225	4,922
	170 °C/24 h	2,288	2,629	2,793	2,824	3,291	3,657	4,224	4,904
	170 °C/48 h	2,328	2,686	2,872	2,915	3,407	3,782	4,343	5,027
	190 °C/24 h	2,350	2,699	2,889	2,950	3,453	3,831	4,403	5,093
	190 °C/48 h	2,193	2,525	2,709	2,752	3,220	3,556	4,070	4,655
	210 °C/24 h	2,421	2,779	2,996	3,053	3,571	3,963	4,560	5,273
	210 °C/48 h	2,327	2,677	2,851	2,913	3,400	3,798	4,416	5,121

Após degradação induzida das amostras, verifica-se uma variação pouco significativa em relação à capacidade calorífica em função do tempo e da temperatura de degradação, com exceção do óleo lubrificante mineral sem aditivos, que apresenta uma queda nos valores do C_p a 210 °C, devido ao processo de polimerização, pois foi observado que nesta temperatura, após 36 horas, a amostra estava bastante polimerizada.

A Figura 3 ilustra o comportamento da capacidade calorífica dos óleos lubrificantes automotivos em função da temperatura.

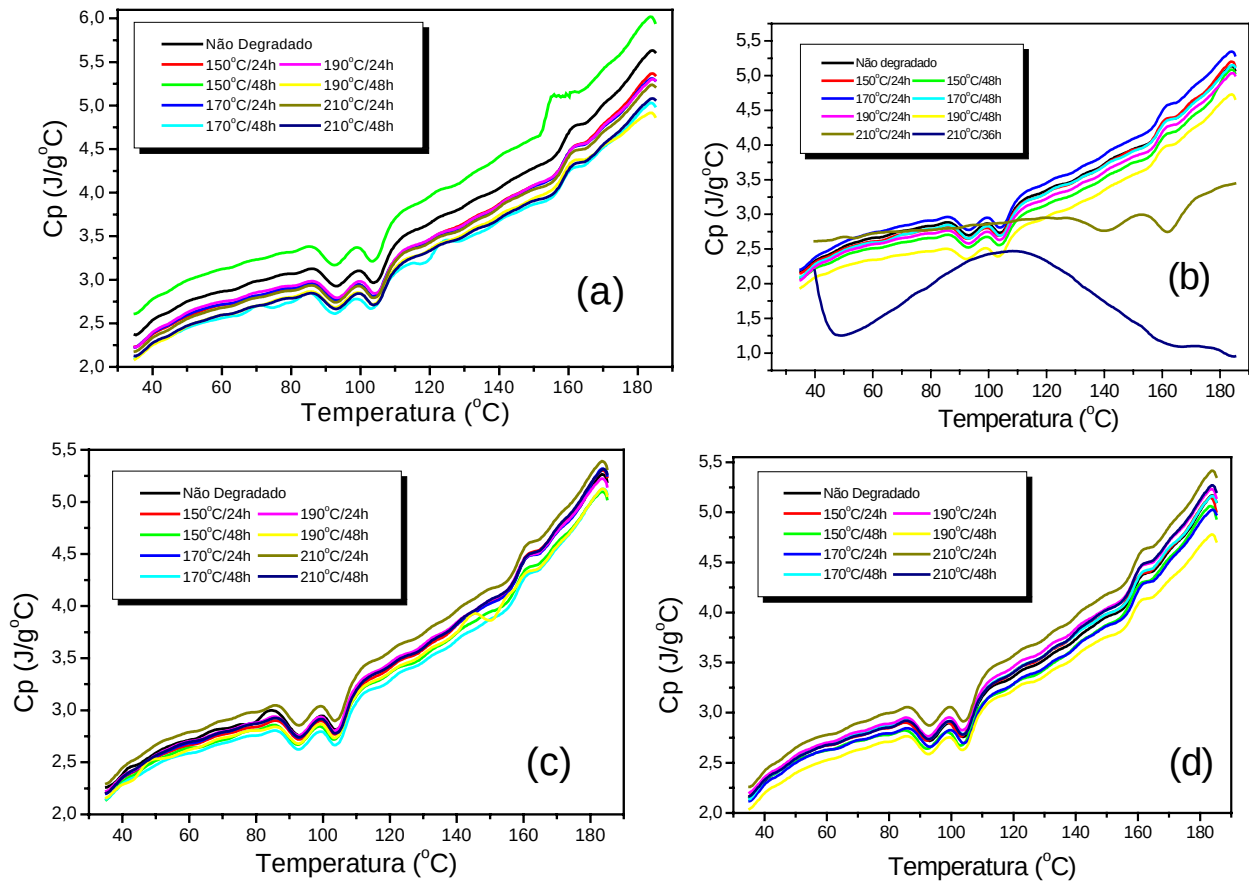


Figura 3. Capacidade calorífica dos óleos lubrificantes (a) minerais; (b) minerais sem aditivos; (c) sintéticos; (d) semi-sintéticos.

Com base nos gráficos apresentados na Figura 3, observa-se um aumento de até 2 vezes nos valores de capacidade calorífica em função da temperatura de degradação induzida para o intervalo de 40-180 °C. Observa-se também que estes aumentos ocorrem de forma significativa em temperaturas a partir dos 100 °C.

4. Conclusões

Os óleos lubrificantes minerais apresentaram capacidade de transferência de calor, capacidade calorífica, mais acentuada que os óleos sintéticos e semi-sintéticos. Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que existe uma relação entre a temperatura de degradação induzida e a capacidade calorífica dos óleos lubrificantes testados. Esta correlação é de suma importância para a aplicação destes óleos, uma vez que acima das temperaturas estudadas o uso destes óleos irá induzir um desgaste nas peças dos interiores dos motores automotivos devida à perda de propriedades dos mesmos.

5. Referências

KASPRZYCKA-GUTTMAN, T., ODZENIAK, D. Specific heats of some oils and fats. *Thermochim. Acta*, v. 191, p. 41-45, 1991.

- SANTOS, J. C. O., SOUZA, A. G., PRASAD, S., TRINDADE, M. F. S., SANTOS, I. M. G., CONCEIÇÃO, M. M. Thermal, kinetic and rheological parameters of edible vegetable oils. *J. Therm. Anal. Cal.*, v. 75, n. 2, p. 419-431, 2004.
- SANTOS, J. C. O., SOUZA, A. G., SANTOS, I. M. G., CONCEIÇÃO, M. M. Thermodynamic and kinetic parameters on thermal degradation of automotive mineral lubricant oils determined using thermogravimetry. *J. Therm. Anal. Cal.*, v. 79, n. 2, p. 461-467, 2005.
- SANTOS, J. C. O., SOUZA, A. G., SANTOS, I. M. G., FERNANDES JUNIOR, V. J., SOBRINHO, E. V. Thermoanalytical and rheological characterization of automotive mineral lubricant oils after thermal degradation. *Fuel*, v. 83, p. 2393-2399, 2004.
- STEELE, W. V., CHIRICO, R. D., COWELL, A. B., NGUYEN, A., KNIPMEYER, S. E. Possible precursors and products of deep hydrodesulphurization of gasoline and distillate fuels. The thermodynamic properties of 1,2,3,4-tetrahydrodibenzo thiophene. *J. Chem. Thermod.*, v. 36, n. 6, p. 497-509, 2004.
- ZANIER, A., JACKLE, H. W. Heat capacity measurements of petroleum fuels by modulated DSC. *Thermochim. Acta*, v. 287, p. 203-212, 1996.