

EFEITOS DO ENVELHECIMENTO TÉRMICO NA ESTRUTURA QUÍMICA E REOLOGIA DE UM ÓLEO LUBRIFICANTE MINERAL

Lopes, E.H.O.¹ (PPG-CEMAT/ANP-PRH-25/UFCG), Carvalho, L.H.² (UAEMa/CCT/UFCG)

¹ Av. Aprígio Veloso, 882 – Bodocongó- Campina Grande- PB CEP: 58109-970, eddyherbert@yahoo.com.br

² Av. Aprígio Veloso, 882 – Bodocongó- Campina Grande- PB CEP: 58109-970, Laura@dema.ufcg.edu.br

O uso anual de óleos lubrificantes em motores automotivos representa cerca de 70% do total no consumo nacional de lubrificantes, principalmente em motores a diesel. O lubrificante evita o contato direto entre as superfícies móveis de um motor, reduzindo o atrito e, conseqüentemente, a geração de calor e o desgaste do motor. O presente trabalho propõe avaliar a influência da adição partículas metálicas na degradação térmica, em laboratório, de óleo lubrificante mineral visando determinar a necessidade ou não de se alterar o procedimento de troca de óleo. O óleo foi envelhecido na presença e na ausência de partículas metálicas, oriundas de retífica automotiva, e que são geradas por atrito durante o uso do motor. Alterações nas propriedades reológicas e na estrutura química do óleo foram monitoradas em função do tempo de envelhecimento térmico. Partículas metálicas, oriundas do virabrequim e do cabeçote de um motor automotivo, foram moídas e a fração passante em peneira ABNT de malha #200 (0,074mm) adicionada ao óleo numa concentração de 10ppm (0,01g). O óleo foi envelhecido termicamente a 210°C sob agitação constante. Amostras dos três experimentos (natural, virabrequim e cabeçote) foram retiradas em tempos de exposição específicos, resfriadas e caracterizadas por reometria (estudo reológico e viscosidade) e por espectroscopia no UV-visível e no infravermelho (FTIR). Os resultados indicam que as partículas metálicas exercem efeito catalítico na degradação do óleo, conforme observado por alterações de cor e por espectroscopia no FTIR e uv-visível, respectivamente. No entanto, ao contrário do observado em estudo análogo, utilizando óleo lubrificante sintético, não foram observadas alterações significativas na viscosidade dos mesmos em tempos curtos e médios de exposição térmica. Alterações mais significativas na viscosidade dos óleos só foram detectadas após 1000h de envelhecimento térmico. O estudo indica que a formulação do óleo (aditivos) mineral é eficiente na manutenção de suas propriedades viscosas, mesmo quando alterações estruturais ocorrem e que, neste caso, um novo protocolo para a troca de óleo talvez não seja necessária.

degradação térmica-1, oxidação-2, reologia-3, viscosidade-4, óleo lubrificante-5.

1. INTRODUÇÃO

Cerca de 2% dos derivados do petróleo são representados pelos óleos lubrificantes, e, que, não são totalmente consumidos durante o uso. Óleos lubrificantes são amplamente utilizados em diversos ramos industriais, no intuito de diminuir o desgaste das máquinas que possuem superfícies ajustadas com movimento relativo, simples ou combinado entre si. O desgaste ocorre pela remoção de material, por fricção, aumento da temperatura das peças causando sobrecarga dos equipamentos de acionamento até a perda dos ajustes e tolerâncias aumentando os níveis de vibração e ruído provocando a paralisação do equipamento.

Os óleos lubrificantes são compostos de óleos básicos (hidrocarbonetos saturados e aromáticos) e aditivos de forma a conferir as propriedades necessárias para seu uso como lubrificantes. No entanto, são obtidos a partir do petróleo, mediante processos de refino, que visam à remoção ou redução de compostos aromáticos, sulfurados, nitrogenados, oxigenados e parafinas lineares, indesejáveis na maior parte das aplicações dos produtos lubrificantes formulados (FREITAS *et al.*, 2003; ASSUNÇÃO FILHO *et al.*, 2003).

Segundo Santos (2004), durante o uso na lubrificação de equipamentos, a degradação térmica e oxidativa do óleo e o acúmulo de contaminantes, torna necessária sua troca. Portanto, a oxidação é o agente primário da degradação. E a catálise metálica é reconhecida por ser um fator signficante na degradação oxidativa dos óleos lubrificantes (LAHIGANI *et al.*, 1982).

Produtos de alta massa molecular, provenientes da oxidação, provocam deterioração dos óleos, o que leva a um aumento da viscosidade do lubrificante e eventualmente à formação de materiais insolúveis que ficam depositadas nas superfícies lubrificadas (SANTOS, 2004).

Sendo assim, neste trabalho investiga-se a influência da adição de partículas metálicas na degradação térmica, em laboratório, de óleo lubrificante visando alterações no procedimento de troca de óleo. O óleo foi envelhecido na presença e na ausência de partículas metálicas, oriundas de retífica automotiva, e que são geradas por atrito durante o uso do motor. Alterações nas propriedades reológicas e na estrutura química do óleo foram monitoradas em função do tempo de envelhecimento térmico.

2. REVISÃO DA LITERATURA

A Revolução Industrial e a conseqüente mecanização da indústria fizeram com que o uso de lubrificantes para o bom funcionamento dos equipamentos aumentasse significativamente. O uso dos lubrificantes intensificou-se ainda mais durante a Segunda Guerra Mundial, devido à necessidade de máquinas mais potentes e canhões. Com a evolução dos equipamentos, os lubrificantes tiveram de sofrer alterações tecnológicas para atender as necessidades extremas em processos industriais. Atualmente a lubrificação é fator decisivo no poder de competitividade, sendo uma fonte de ganhos, proporcionando melhorias no desempenho dos equipamentos e, principalmente, na redução dos custos de manutenção (SANT'ANNA, 2004).

As substâncias que interpostas entre duas superfícies em deslocamento relativo, diminuem a resistência ao movimento, são definidas como lubrificantes (CARRETEIRO & MOURA, 1998).

A lubrificação consiste em integrar e manter, entre as superfícies móveis, uma película com propriedades adequadas para reduzir o contato entre elas tendo, simultaneamente, um atrito bastante reduzido. O contato direto entre estas superfícies causaria uma elevada força de atrito, calor e grande desgaste, diminuindo assim, de forma drástica, a vida útil das referidas peças e, conseqüentemente, do próprio conjunto ou do próprio veículo (HAUK & WEIDNER *et al.*, 2000).

As matérias-primas com características lubrificantes obtidas através do refinamento do petróleo ou das usinas químicas, damos o nome de bases lubrificantes. Para oferecer outras características de desempenho e proteção, são adicionados às bases lubrificantes alguns componentes químicos que são chamados de aditivos. Os aditivos químicos são compostos adicionados aos óleos básicos para reforçar algumas de suas qualidades, fornecerem novas ou eliminar propriedades indesejadas. Integrado aos óleos básicos aumentam a eficiência dos mesmos, conferindo-lhe características de acordo com as exigências dos veículos (BECKER *et al.*, 1997).

As características reológicas são propriedades importantes a serem consideradas na fabricação, estocagem e aplicação de muitos produtos derivados do petróleo, dentre os quais, os óleos lubrificantes automotivos (BAIR *et al.*, 2001). O parâmetro fundamental a ser investigado no estudo reológico é a viscosidade. Por isso, a viscosidade é o parâmetro mais importante para ser monitorado no controle de qualidade, porque um aumento na viscosidade pode indicar a presença de insolúveis, produtos de oxidação, substituição por óleo degradado ou água. Por outro lado, uma diminuição pode indicar a presença de combustível, substituído por um óleo diferente e degradação do aditivo (BORIN e POPPI, 2004).

3. METODOLOGIA

A amostra de óleo lubrificante automotivo (produzida por indústria brasileira) e as partículas metálicas foram adquiridas no comércio local. Neste estudo, foi utilizada uma classe de óleo lubrificante destinado à aplicação em motores a gasolina, álcool, gás natural e diesel, cujas características estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1. Características do óleo lubrificante analisado, 02/2007.

Lubrificante	Base	Aditivos	Especificações
Mineral	Parafínica	Antioxidante, anticorrosivo, detergente/dispersante, inibidores de ferrugem e espuma, melhorador do índice de viscosidade	API CG-4/ SJ SAE 15W 40

FONTE: Informações do produto, utilizado na pesquisa.

Partículas metálicas, oriundas do virabrequim e do cabeçote de um motor automotivo, foram moídas e a fração passante em peneira ABNT de malha #200 de cada uma delas adicionada, separadamente, ao óleo numa concentração de 10ppm. Estas partículas foram caracterizadas por DRX. Ficou evidenciado que os metais apresentam composições levemente distintas e que são compostos primordialmente por ferro. As outras fases, presentes em baixas concentrações não puderam ser determinadas com precisão. Novos ensaios estão sendo conduzidos com outro tubo de Raios-X sem ser de cobre e em outras condições de varredura. Estes dados ainda não estão disponíveis.

3.1 Aparato Experimental

As três amostras (óleo, óleo + 10ppm do virabrequim e óleo + 10ppm do cabeçote) foram envelhecidas a 210°C sob agitação constante, em sistema composto por balão de destilação com três bocas e de fundo redondo, manta aquecedora, agitador magnético, termômetro e condensador. Em ambos os casos a concentração em ppm

foi estimada em valores mássicos (massa/massa). Utilizou-se um volume de 900mL de óleo lubrificante mineral para ser degradado termicamente e amostras foram coletadas em tempos variados entre 0 e 1450h de exposição térmica (até a degradação). O sistema utilizado está mostrado na Figura 1.



FONTE: Laboratório da UAEMA/UFCG.

Figura 1. Sistema para envelhecimento térmico dos óleos.

3.1.1 Comportamento Reológico e Viscosidade

O comportamento reológico e a viscosidade das amostras, em função do tempo de exposição térmica, foi realizado em viscosímetro da marca Brookfield, modelo RVT, Spindle 1 (5,5cm de diâmetro e 7,6cm (5,5cm de altura da marca cilíndrica + 2,1cm de altura da haste até a marca de imersão)) imerso em um Becker de 250mL, e devidamente medido na temperatura ambiente e pressão atmosférica sob diferentes taxas de cisalhamento.

3.1.2 Cor

A alteração da cor das amostras estudadas foi monitorada através da observação visual, realizada por foto das amostras coletadas em função do tempo de exposição térmica.

3.1.3 Espectroscopia no Infravermelho

Alterações estruturais dos óleos, em função do tempo de exposição térmica, foram monitoradas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em espectrômetro marca NICOLET modelo AVATAR 360 – FTIR operando na faixa de 4000 – 400cm⁻¹.

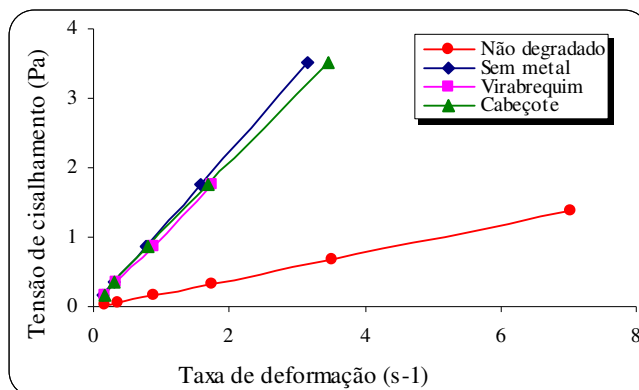
3.1.4 Espectroscopia no Ultravioleta visível

Alterações estruturais dos óleos, em função do tempo de exposição térmica, foram monitoradas por espectroscopia na região do UV-visível em equipamento CARY 50 BIO, marca VARIAN, operando com lâmpada de tungstênio na região de 800 a 150nm.

4. RESULTADOS

As características reológicas, particularmente a viscosidade, são propriedades fundamentais a serem consideradas e controladas no uso de lubrificantes (BAIR *et al.*, 2001; CARRETEIRO & MOURA, 1998). O presente estudo trata do efeito da adição de pequena quantidade de partículas metálicas oriundas de peças de motor automotivo, na degradação térmica de um óleo lubrificante mineral.

A Figura 2 representa a variação da tensão de cisalhamento em função das taxas de deformação utilizadas para caracterizar o óleo lubrificante reologicamente para as diferentes amostras de óleos submetidas ao processo de degradação.

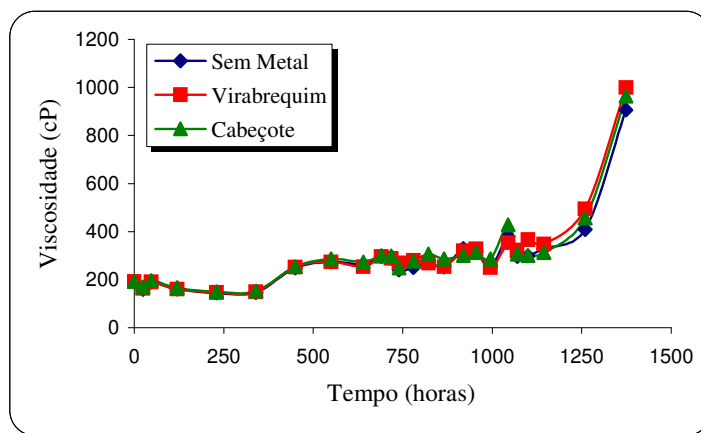


FONTE: Gráfico plotado do MS Office Excel.

Figura 2. Variação da tensão de cisalhamento com a taxa de deformação dos óleos lubrificantes minerais não degradados e degradados sem e com adição de partículas metálicas.

Observou-se comportamento linear para todas as amostras estudadas, evidenciando que as amostras de óleos lubrificantes estudadas apresentam comportamento Newtoniano para os dois estados, antes e depois da degradação.

A Figura 3 apresenta os valores de viscosidade em função do tempo de exposição térmica a 210°C, para as seguintes amostras: sem metal, virabrequim e cabeçote.



FONTE: Gráfico plotado do MS Office Excel.

Figura 3. Comportamento da viscosidade, dos diferentes tipos de amostras estudadas, ao longo do tempo de exposição térmica a 210°C.

Os resultados indicam que a viscosidade dos óleos foi alterada em função do tempo de exposição térmica. Quanto à adição das partículas metálicas não houve alterações significativas, mostrando comportamento semelhante para ambas as amostras (sem metal, virabrequim e cabeçote, respectivamente).

Observa-se um pequeno aumento na viscosidade a partir das primeiras 450 horas de exposição térmica para as amostras estudadas (sem metal, virabrequim e cabeçote, respectivamente) indicando o início de reações de oxidação dos óleos lubrificantes, mostrado na figura 4. Após 1000 horas de exposição térmica é que as viscosidades das amostras envelhecidas termicamente começam a darem efeito diferenciado, em 1045 horas a viscosidade das amostras de óleo lubrificante aumentam de 192cP (óleo não degradado) para 380cP (sem metal), 354cP (virabrequim) e com um destaque para o óleo envelhecido termicamente com a partícula metálica cabeçote que foi de 428cP; logo em seguida, em 1374 horas de exposição térmica, a viscosidade das amostras cresceu bruscamente chegando a 960cP (sem metal), 1000cP (virabrequim) e 964cP (cabeçote). Os resultados comprovam que a incorporação de partículas metálicas oriundas de diferentes partes do motor acelera a degradação térmica do óleo lubrificante e que este efeito independe da identidade da partícula metálica.

Segundo Azevedo *et al.*, a viscosidade de um material depende do tamanho molecular e do estado de agregação, pois a degradação por cisão de cadeia e/ou ramificação leva a uma redução na viscosidade, enquanto

reticulações geram aumento na viscosidade. Todo o processo de degradação térmica envolve a formação de radicais livres por cisão de cadeias, seguido de recombinações e outros ataques químicos. O aumento de viscosidade é tido como indicativo de predominância de recombinações e/ou reticulações enquanto um decréscimo é atribuído à predominância das cisões de cadeia. Os aumentos observados na viscosidade das amostras em 450 horas de exposição térmica são associados ao início de reações de oxidação das amostras, confirmados pelos espectros de FTIR e UV-visível. Acredita-se que os aumentos nas viscosidades dos óleos contendo partículas metálicas se devam a um efeito catalítico destas partículas. Nossos resultados indicam que este efeito independe das características das partículas metálicas adicionadas para o óleo lubrificante estudado.

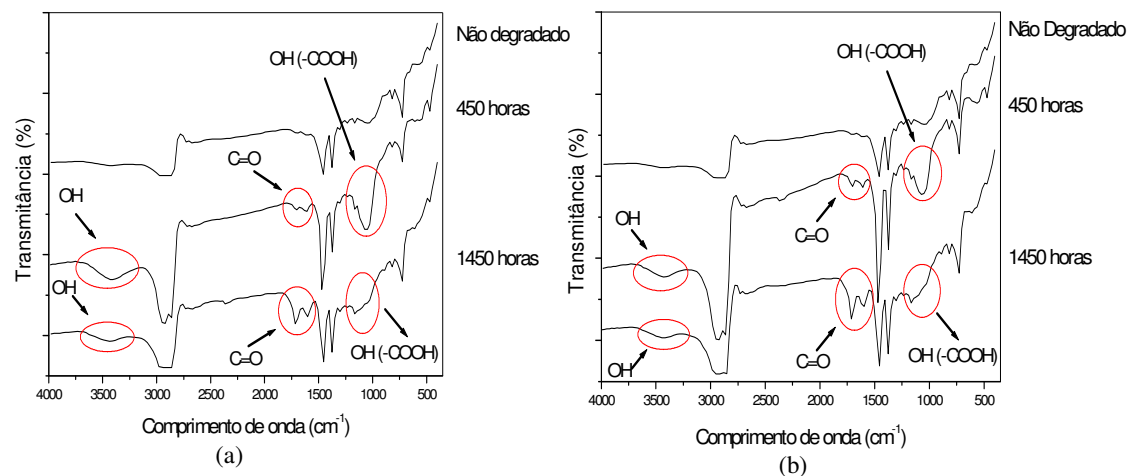
A observação visual da cor é um parâmetro importante de se analisar no estudo de envelhecimento de óleos lubrificantes. O óleo lubrificante mineral foi degradado até a formação de uma goma espessa e muito viscosa. Durante a degradação houve uma alteração gradual na coloração do óleo. Essas mudanças de coloração indicam que a estrutura química das amostras de óleo foi alterada com o envelhecimento térmico. Em contra partida, a aparente manutenção da viscosidade nas amostras degradadas, indica que apesar da estrutura química do óleo lubrificante ter sido alterada com o envelhecimento térmico, sua formulação permite que suas características viscosas sejam mantidas, o que os torna aptos a serem utilizados em motores que operam em condições severas a altas temperaturas. A figura 4 relaciona as cores das amostras envelhecidas, sem e com a adição de partículas metálicas. Os dados de coloração também indicam que a adição de partículas metálicas ao óleo mineral acelera a degradação sofrida, já que cores mais escura são observadas em tempos mais curtos de exposição térmica.

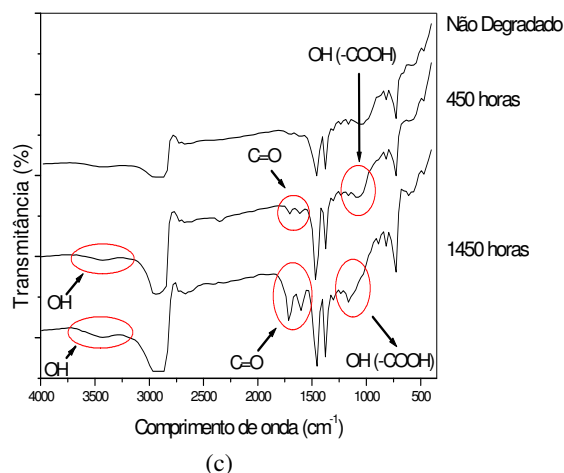


FONTE: Laboratório da UAEMA/UFCG.

Figura 4. Visão das amostras degradadas em função do tempo/temperatura de exposição térmica a 210°C.

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada Fourier (FTIR) foi utilizada para monitorar alterações estruturais no óleo em função do tempo de exposição térmica. Os espectros de FTIR do óleo mineral degradado com e sem adição de partículas metálicas estão apresentados na Figura 5.





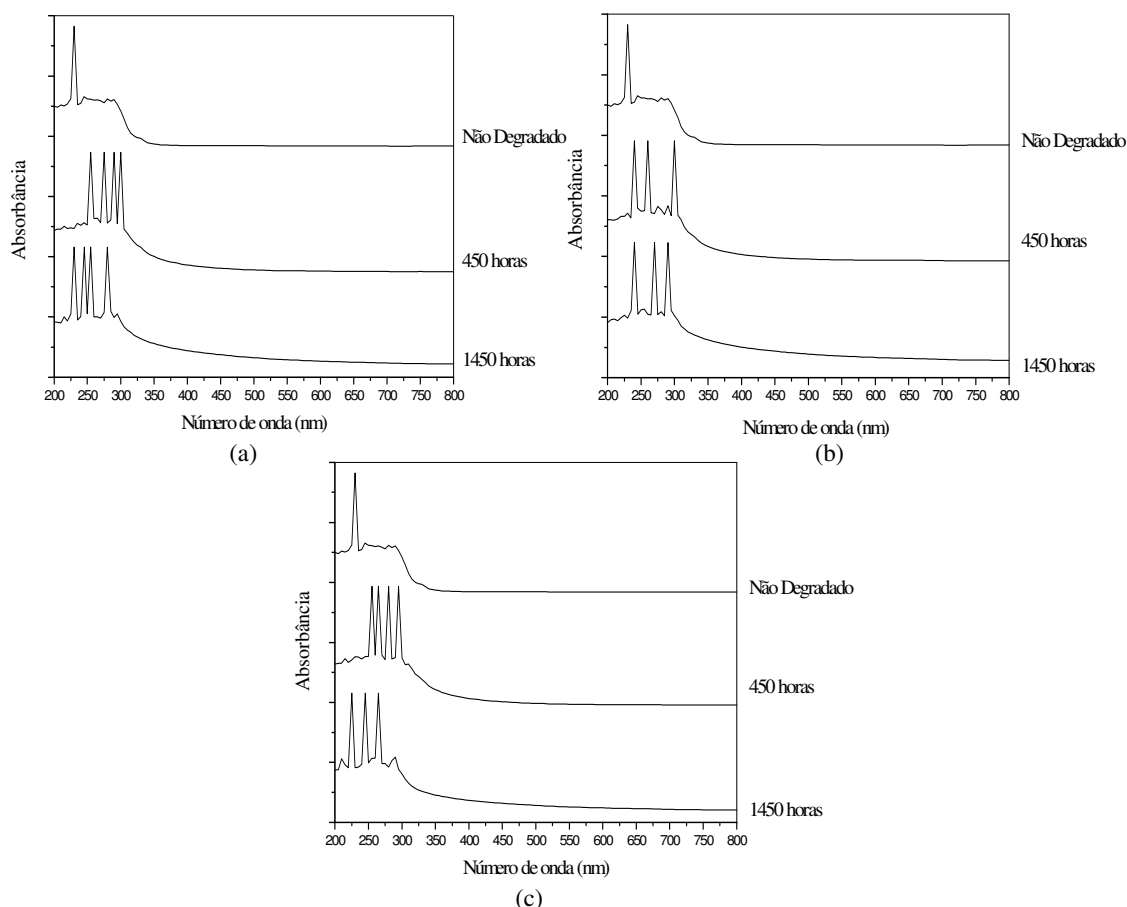
FONTE: Gráficos plotado do Microcal Origin 6.0.

Figura 5. FTIR do óleo mineral virgem e degradado em diferentes tempos de exposição térmica a 210°C. (a) sem metal; (b) com partículas do virabrequim e (c) com partículas do cabeçote.

Na Figura 5 (a), encontram-se os espectros de FTIR de amostras de óleo lubrificante mineral em seu estado virgem e após 450 e 1450 horas (degradado), de exposição térmica a 210°C, respectivamente. Alterações em algumas bandas características, em torno de 2980cm^{-1} e 2830cm^{-1} indicam mudanças na estrutura molecular. Segundo Santos (2004) alterações nessa região estão associadas a grupos CH_2 e CH_3 e podem ser atribuídas tanto à formação de novos compostos quanto à volatilização de compostos de baixo peso molecular. Percebe-se também o surgimento de bandas relativas à vibração da carbonila ($\text{C}=\text{O}$) em torno de 1710cm^{-1} e 1620cm^{-1} , o que pode ser atribuído a reações de oxidação sofrida pelo óleo (BOWMAN & STACHOWIAK, 1999), formando compostos carbonilados, como: ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos. Bandas fracas entre 1000 e 800cm^{-1} são associadas a ligações $\text{C}-\text{C}$, e usualmente são sobrepostas por bandas largas do grupo OH associadas a dímeros de ácidos carboxílicos a 950cm^{-1} (PAVIA *et al.*, 1997), observado em 450 horas de envelhecimento térmico. O surgimento do pico de carbonila ($\text{C}=\text{O}$) a 450 horas de exposição térmica e uma banda larga do grupo OH característico de ácidos carboxílicos, bem como a intensificação do pico de carbonila no tempo máximo de degradação indica que a degradação do óleo lubrificante ocorre por reação de oxidação, levando a formação de compostos carbonilados. Estes dados são coerentes com os apresentados por Azevedo *et al.* (2006) que estudou a degradação de um óleo lubrificante mineral automotivo degradado no motor, e observou que a 7500km de uso ocorre à degradação oxidativa do mesmo.

Na Figura 5 (b), mostrada acima, observa-se que houve um aparecimento de bandas de hidroxila (OH) entre 3600 e 3300cm^{-1} , de carbonila ($\text{C}=\text{O}$) entre 1710 e 1620cm^{-1} e em 950cm^{-1} uma banda larga relativa à vibração do OH de ácidos carboxílicos ($-\text{COOH}$). Estes surgimentos de picos e bandas absorvidas no espectro desta figura nos mostram que houve degradação por reações de oxidação, iniciada em 450 horas de envelhecimento a 210°C e intensificadas no tempo máximo de degradação (1450 horas, degradado), comportamento esse bem parecido com os espectros da Figura 5 (a), confirmando os resultados da literatura citada (SANTOS, 2004; AZEVEDO *et al.*, 2006). Da mesma forma que foi observado comportamento semelhante dos espectros das Figuras 5 (a) e (b), percebe-se que nos espectros da Figura 5 (c) ocorrem os mesmo surgimentos de picos e bandas relacionados com reações de oxidação durante o envelhecimento, com a intensificação dos picos e bandas no tempo máximo de degradação (1450 horas, degradado). A adição das partículas metálicas acelera a degradação destes óleos formando os mesmo produtos (compostos) de degradação térmica e oxidativa.

Os espectros de absorção eletrônica na região do ultravioleta foram utilizados para relacionar os grupos funcionais vistos nos espectros do infravermelho, e principalmente observar a existência de conjugação entre duas ou mais ligações duplas (ou triplas) carbono-carbono; entre ligações duplas carbono-carbono e carbono-oxigênio; entre ligações duplas e anéis aromáticos; e mesmo a presença de um anel aromático (MORRISON & BOYD, 1972).



FONTE: Gráficos plotado do Microcal Origin 6.0.

Figura 6. UV-visível do óleo mineral virgem e degradado em diferentes tempos de exposição térmica a 210°C. (a) sem metal; (b) com partículas do virabrequim e (c) com partículas do cabeçote.

Na Figura 6 (a) temos o espectro de ultravioleta do óleo mineral não degradado e daqueles degradados a 210°C, sem a adição de partícula metálica nos seguintes tempos: 450 e 1450 horas (degradado). Percebe-se inicialmente que os quatro picos até as primeiras 450 horas de envelhecimento térmico são devido à formação de grupos carbonílicos saturados, que segundo Silverstein (2000) esses compostos produzem geralmente três bandas de absorção, duas das quais são observadas na região do ultravioleta próximo (270 - 300nm), a outra banda em torno de 250nm é atribuída a dienos conjugados de cadeia aberta e a banda em torno de 260nm é proveniente de alcenos conjugados. No degradado (1450 horas) ocorreu o mesmo comportamento, com pequeno deslocamento das bandas de absorção. Portanto, a confirmação dos compostos formados durante a degradação do óleo mineral foi dada através da reação de oxidação, mostrados pela literatura apresentada anteriormente.

Os espectros da Figura 6 (b) (óleo + virabrequim) mostram comportamento semelhante com os degradados sem a partícula metálica (Figura 6 (a)) com a ausência da banda em 270nm e na temperatura máxima de degradação de 1450 horas (degradado) o surgimento da banda em torno de 270nm aparece e a de 260nm desaparece, indicando que reações durante a exposição térmica dos óleos lubrificantes vão ocorrendo constantemente, formando produtos de degradação ao longo da exposição térmica. Espectros semelhantes foram obtidos para o óleo contendo partículas metálicas oriundas do cabeçote (Figura 6 (c)).

As espectroscopias na região do ultravioleta e no infravermelho confirmam que, independente da adição de partículas metálica, o óleo lubrificante mineral, se degrada por oxidação e que a adição de partículas metálicas exerce pequeno efeito catalítico, que de certa forma acelera o processo de degradação.

5. CONCLUSÃO

Os efeitos da adição de partículas metálicas oriundas de duas partes de motores automotivos, na degradação térmica de um óleo lubrificante mineral foram monitorados em função do tempo de exposição térmica. Os resultados indicam que a exposição térmica do óleo leva à degradação termo-oxidativa, resultando em

significativos aumentos de viscosidade e que esta é catalisada pela adição de partículas metálicas. De modo geral a viscosidade do óleo não sofre alterações muito significativas por tempos relativamente longos de exposição térmica (1000 horas), indicando que o produto possui condições adequadas para uso em motores sujeitos a temperatura elevadas por tempos longos. A aceleração no processo degradativo causado pela adição de partículas metálicas não foram significativas, ao contrário do observado em estudo análogo, utilizando óleo lubrificante sintético. Sugere-se portanto, a limpeza do carter antes da adição do óleo virgem. O estudo indica que a formulação do óleo (aditivos) mineral é eficiente na manutenção de suas propriedades viscosas, mesmo quando alterações estruturais ocorrem e que, neste caso, um novo protocolo para a troca de óleo talvez não seja necessária.

6. AGRADECIMENTOS

A ANP-PRH-25/UFMG pelo apoio financeiro ao projeto e concessão de bolsa (M) em favor de Lopes e ao CNPq pela bolsa (PQ) em favor de Carvalho.

7. 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.
- AZEVEDO, J.B.; LOPES, E.H.O.; FONSECA, V.M.; CARVALHO, L.H. Caracterização de Óleos Lubrificantes Degradados em Motor Automotivo através de Reologia, Termogravimetria e Espectroscopia no Infravermelho. In: **Rio Oil & Gas Expo and Conference, Rio de Janeiro, 2006**.
- BAIR, S.; JARZYSKI, J.; WINER, W. O. The Temperature, Pressure and Time Dependence of Lubricant Viscosity. **Tribology International**, 34 (2001) 461-468.
- BECKER, R.; HOFFMANN, W.; KNORR, A.; WALTHER, W. & LEHMANN, A. Determination of Lubricant Additives Via the Corresponding Methyl and p-Nitrobenzylic Ester Derivatives Using GC/MS, GC-NPD and HPLC-MS. *Fresenius Journal Analytical Chemistry*, 357 (1997) 688-694.
- BORIN, A.; POPPI, R. J. Multivariate Quality Control of Lubricating Oils Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, July/Aug. 2004, vol.15, no.4, p.570-576. ISSN 0103-5053.
- BOWMAN, W. F. e STACHOWIAK, G. W. Application of Sealed Capsule differential Scanning Calorimetry - Part II: Assessing the Performance of Antioxidants and Base Oils. **Lubrication Engineering**, 55 (5) (1999) 22-29.
- CARRETEIRO R. P. & MOURA, C. R. S. Lubrificante e Lubrificação. 2ª edição. Rio de Janeiro: Makron Books, 1998. 493 p.
- 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.
- HAUK, A. & WEIDNER, E. Thermodynamic and Fluid-dynamic Properties of Carbon Dioxide with Different Lubricants in Cooling Circuits for Automobile Application. **Industrial Engineering Chemical Research**, 39 (2000) 4646-4651.
- LAHIGANI, J., LOCKWOOD F. E. AND KLAUS E. E. The Influence of Metals on Sludge Formations. **ASLE Trans.** 25, I, 25, (1982).
- MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. Química Orgânica. Tradução M. Alves da Silva. 5ª edição. Lisboa, Portugal: Fundação Calouste Gulbenkian, 1972. 1315 p.
- PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M. & KRIZ, G. S. Introduction to Spectroscopy. New York: Harcourt Brace College Publishers. 1997. 510p.
- SANT'ANNA, J. P. Óleos e Graxas Lubrificantes Ganham Espaço. **Revista de Química e Derivados**, (2004).
- SANTOS, J.C.O. *Estudo termoanalítico e cinético da degradação térmica de óleos lubrificantes automotivo*. Tese (Doutorado em físico-química) – UFPB/CCEN. João Pessoa: UFPB/BC, 2004.

THERMAL AGING EFFECTS ON THE STRUCTURE CHEMISTRY AND REOLOGICAL BEHAVIOR OF A MINERAL LUBE OIL

About 70% of the national consumption of lube oils is used in automotive motors, mainly on diesel powered engines. Lubricants prevent direct contact between engine surfaces, reduce attrition, heat build-up and engine wear. This work deals with the influence of metal particles on the thermal degradation of mineral lube oil, performed in the laboratory. Our goal is to determine if there is a need to modify the current oil change

procedure. The mineral oil was thermal aged in the presence and in the absence of metal particles obtained from different automotive engine parts and which are generated by attrition during wear. Changes in chemical structure and on rheological properties were monitored as a function of aging time. Metal particles from different engine parts (crankshaft and cylinder head) were ground and sieved through #200 mesh (0,074mm) and 10ppm added to the oil which was thermal aged at 210°C under constant stirring. Samples from the three experiments (oils aged as received and with metal particles from the crankshaft and cylinder head, were collected at pre-determined exposure times, cooled off and characterized by color change, rheometry (rheology and viscosity) and spectroscopy (uv-visible and FTIR). Our data indicates that metal particles have a catalytic effect on oil degradation. However, contrary to what was observed in a similar study conducted with synthetic lube oil, no significant changes in viscosity were observed for the mineral oil at short and medium thermal exposure times. Significant changes in viscosity were only observed after 1000h aging time. The study indicates that despite structural changes, mineral oil formulation is capable to maintain its viscous properties and that, for that kind of oil, it is not deemed necessary to modify current oil change procedures.

Thermal degradation-1, oxydation-2, rheology-3, viscosity-4, lube oil-5.

The authors are responsible for the contents of this article.