

EFEITOS DO ENVELHECIMENTO TÉRMICO NA ESTRUTURA QUÍMICA E REOLOGIA DE UM ÓLEO LUBRIFICANTE SINTÉTICO¹

Eddy Herbert de Oliveira Lopes²
Laura Hécker de Carvalho³
Viviane Muniz Fonseca⁴
Joyce Batista Azevedo⁵

Resumo

Óleos lubrificantes são substâncias utilizadas para evitar o desgaste prematuro de peças causado por atrito e que também possuem a função de controlar a formação de depósitos contaminantes suspensos, proteger contra a corrosão, limpar os componentes e manter a temperatura de operação. Para que estes óleos exerçam adequadamente suas funções, suas propriedades térmicas e reológicas devem ser mantidas sob as condições de uso. Partículas metálicas, que podem provocar e/ou catalisar alterações estruturais no lubrificante, se desprendem durante o uso de um motor, contaminando o óleo lubrificante. O presente trabalho trata do envelhecimento térmico de óleos lubrificantes tal como recebidos na presença de partículas metálicas, provenientes de peças do motor e oriundas de retíficas automotivas. Alterações nas propriedades reológicas e na estrutura química do óleo foram monitoradas em função do tempo de envelhecimento térmico. Os resultados indicam que a exposição térmica dos óleos leva à sua oxidação, gerando compostos carbonilados - vistos por espectroscopia (FTIR e UV-visível) - e que as partículas metálicas catalisaram o processo degradativo. O comportamento reológico indica que a viscosidade do óleo não é alterada de maneira significativa por longos períodos de tempo mas aumentam de maneira abrupta após 792 horas de envelhecimento térmico a 210°C.

Palavras-chave: Degradação térmica; Oxidação; Viscosidade; Óleo lubrificante.

THERMAL AGING EFFECTS ON THE CHEMICAL STRUCTURE AND RHEOLOGY OF A SYNTHETIC LUBE OIL

Abstract

Lubricating oils are used to avoid premature wear of parts caused by friction. These substances also are used to control the formation of contaminating deposits, to protect against corrosion, to clean up components and to keep operating temperatures. In order for these oils to properly function, their rheological and thermal properties must be maintained during operation. Metal particles which can cause/catalise structural changes in lube oils are lost during automotive motor operation, contaminating the oil. Therefore, the present work deals with the thermal aging of synthetic lube oil as received and with the addition of a small (10ppm) amount of finely divided metal particles from automotive motor parts. Changes in rheological properties and chemical structure of the oil were monitored as a function of thermal exposure time. Results (FTIR and UV-vis) indicate that thermal oxidation occurred and that the metal particles did catalise thermal degradation. Rheological measurements indicate that viscosity is not significantly changed for long exposure periods but increase abruptly after 792h at 210°C.

Key-words: Thermal degradation; Oxidation; Viscosity; Lube oil.

¹ Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.

² Mestrando do PPGCEMAT/UFMG e bolsista da ANP-PRH-25.

³ Doutor, Professor e Pesquisador da UAEMat/UFMG.

⁴ Doutor, bolsista DTI do CNPq – Nível 7D da UFRN.

⁵ Engenheira de materiais do CIMATEC/FIEB em Salvador-Ba.

1 INTRODUÇÃO

O Brasil consome anualmente cerca de 1.000.000m³ de óleos lubrificantes, e seu uso automotivo representa cerca de 70% do consumo nacional, principalmente em motores a diesel. Óleos lubrificantes também são usados na indústria em sistemas hidráulicos, motores estacionários, turbinas etc.⁽¹⁾

Lubrificar é aplicar uma substância (lubrificante) entre duas superfícies em movimento relativo, formando uma película que evita o contato direto entre as superfícies, promovendo diminuição do atrito, e conseqüentemente do desgaste e da geração de calor.⁽²⁾

Os óleos lubrificantes podem ser compostos por um ou mais óleos base. As bases mais comuns são as de óleos minerais, sintéticos e semi-sintéticos. Estes são misturas complexas de hidrocarbonetos produzidas a partir do petróleo e envolvem três principais famílias químicas, isto é, parafinas, naftenos (cicloparafinas) e aromáticos.⁽³⁾ A obtenção destes envolve a destilação/fracionamento a vácuo da fração base, ou resíduo, que é obtido após remoção das frações de baixo ponto de evaporação, usado na obtenção de combustíveis.⁽⁴⁾

Segundo Hauk & Weidner⁽⁵⁾ os óleos lubrificantes têm a função de: a) reduzir o atrito formando uma película que impedirá o contato direto entre as superfícies, reduzindo a força motriz necessária e evitando o desgaste dos corpos; b) contribuir para a refrigeração das partes não acessíveis à água ou ar; c) preservar as vedações internas; d) proteger contra a corrosão e oxidação; e) limpar e facilitar a eliminação de partículas indesejáveis e, f) evitar a formação de espumas. No entanto, os óleos lubrificantes modernos de alto desempenho, têm uma atuação muito mais importante do que simplesmente reduzir o atrito e o desgaste. Estes possuem também a função de controlar a formação de depósitos contaminantes suspensos, proteger contra a corrosão, limpar os componentes e manter a temperatura de operação correta.⁽⁶⁾

A vida útil dos óleos lubrificantes é determinada pela sua estabilidade oxidativa, que é aumentada pela hidrogenação dos óleos base e adição de vários inibidores oxidativos. Os óleos base são os maiores componentes dos óleos lubrificantes geralmente constituindo acima de 80% da composição. Por isso, a composição e propriedades do óleo base afeta significativamente o desempenho do produto final.⁽⁷⁾

Os óleos sintéticos apresentam vantagens sobre os minerais, tais como: melhor resistência à oxidação, melhor estabilidade térmica, melhores propriedades à baixa temperatura (fluidez) e baixa volatilidade.⁽⁸⁾

Segundo Santos,⁽¹⁾ 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.

Um fator de grande importância no desempenho de óleos lubrificantes é a viscosidade. Ela é uma das principais características a ser observada e deve ser mantida dentro de limites pré-estabelecidos. A viscosidade do fluido indica o grau de atrito, isto é, a resistência que o líquido oferece ao fluir. De modo geral, quanto maior a massa molar, maior a viscosidade. Isto porque moléculas maiores ocupam um maior volume e interagem mais efetivamente umas com as outras.⁽⁹⁾

Nos últimos anos, pesquisas têm sido executadas para aplicação da espectroscopia de infravermelho com transformações de Fourier (FTIR) para o controle de qualidade dos óleos lubrificantes.⁽¹⁰⁾ Desta maneira, os resultados obtidos dos

espectros no infravermelho indicaram que a degradação dos lubrificantes ocorre por reações de oxidação, levando a formação de ácidos carboxílicos, ésteres e cetonas.^(11,12)

Este trabalho objetiva avaliar 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 MATERIAL E MÉTODOS

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, 08/2006.

Lubrificante	Base	Aditivos	Especificações
Sintético	sintética	Anticorrosivo, antidesgaste, antiespumante, antioxidante, detergente/dispersante, reserva alcalina, melhorador do índice de viscosidade e abaixador do ponto de fluidez	API SL/CF SAE 5W40

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.

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 sintético para ser degradado termicamente e amostras foram coletadas em tempos variados entre 0 e 1148 horas de exposição térmica (até a degradação). O sistema utilizado está mostrado na Figura 1.



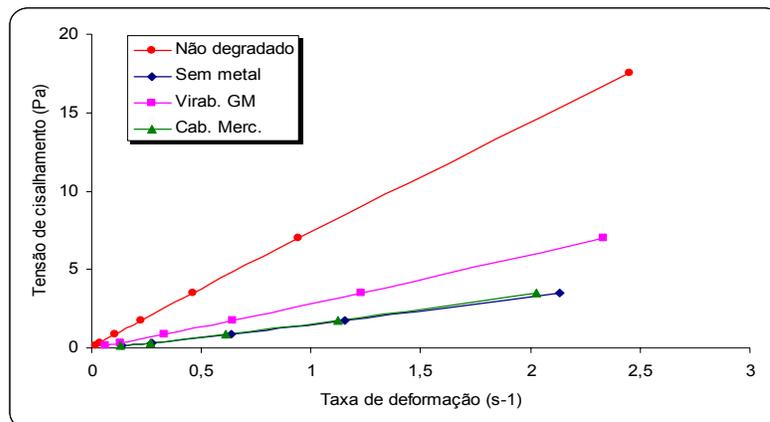
Fonte: Laboratório da UAEMat/UFCG.

Figura 1. Sistema para envelhecimento térmico dos óleos.

O comportamento reológico 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)) imergido em um becker de 250mL, e devidamente medido na temperatura ambiente e pressão atmosférica sob diferentes taxas de cisalhamento.

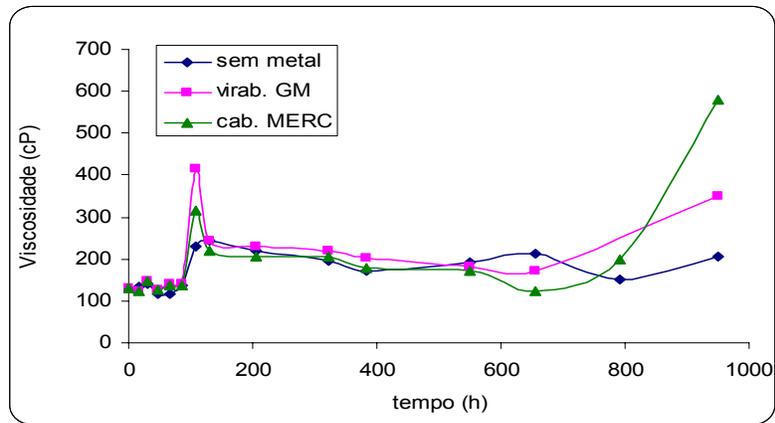
Alterações estruturais dos óleos, em função do tempo de exposição térmica, foram monitoradas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em espectrômetro marca NICOLET modelo AVATAR 360 – FTIR operando na faixa de $4000 - 400\text{cm}^{-1}$, e por espectroscopia na região do UV-visível em equipamento CARY 50 BIO, marca VARIAN, operando com lâmpada de tungstênio na região de 800 a 350nm.

3 RESULTADOS



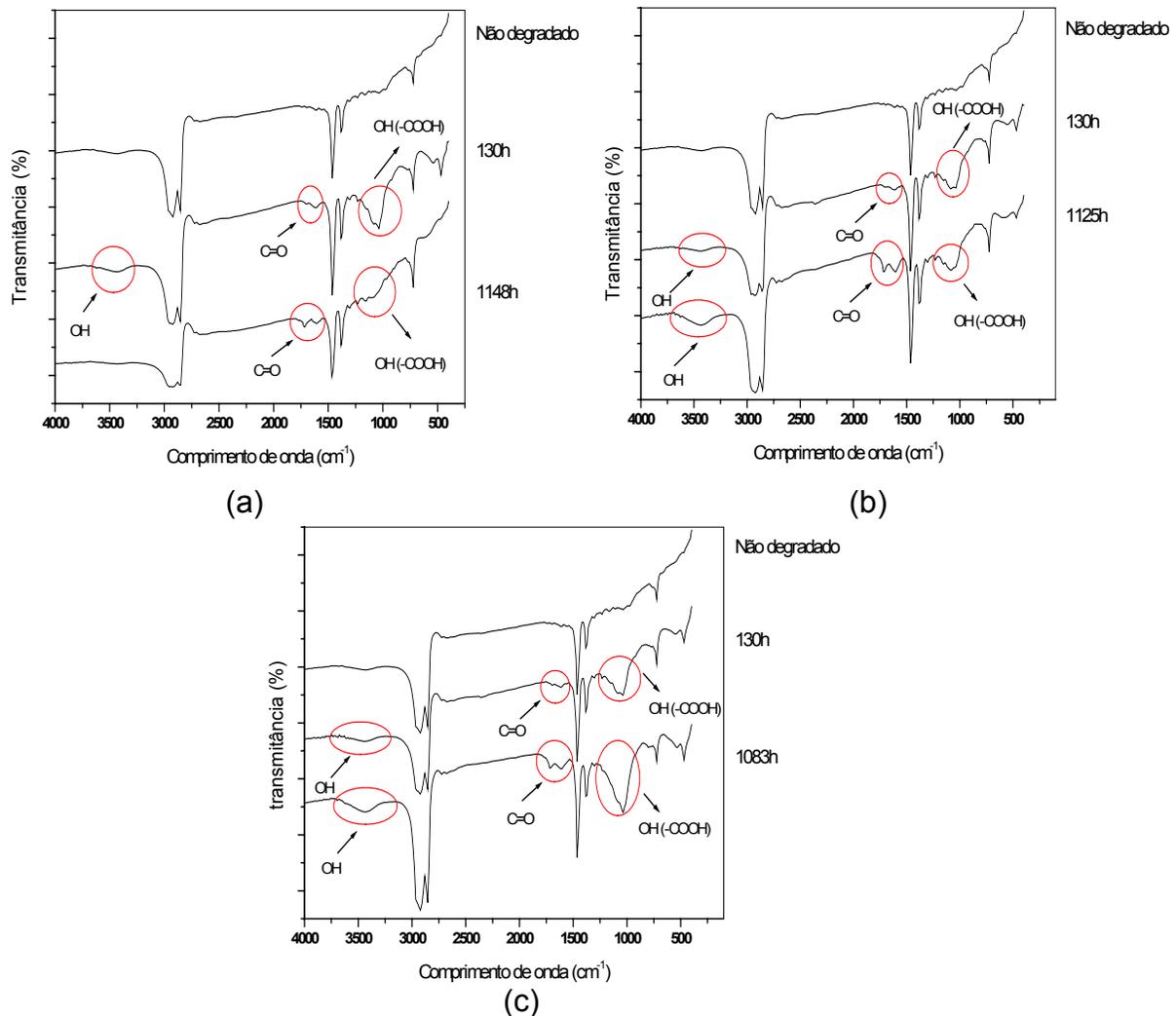
FONTE: Gráfico plotado do MS Office Excel.

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



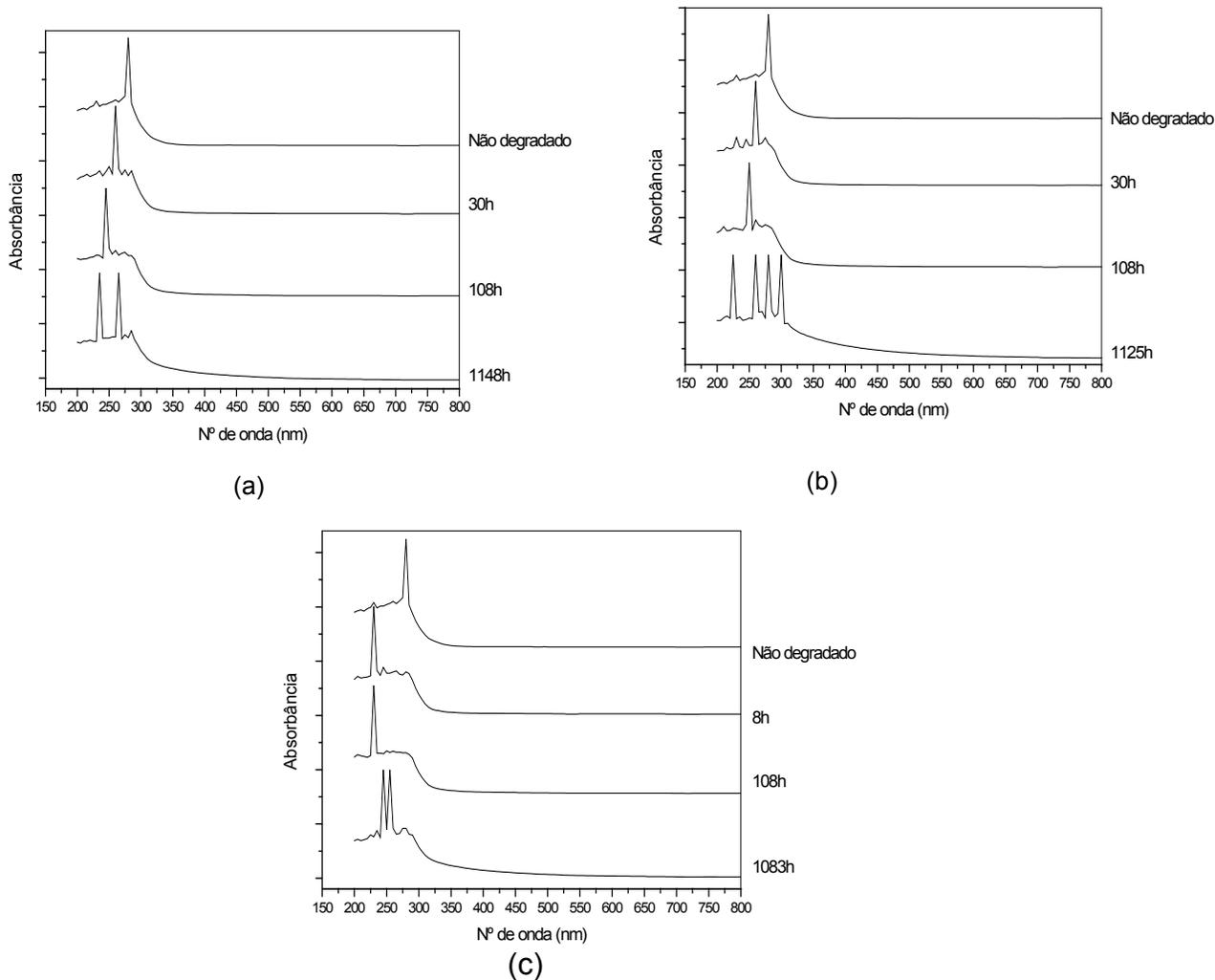
FONTE: Gráfico plotado do MS Office Excel.

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



FONTE: Gráficos plotado do Microcal Origin 6.0.

Figura 4. FTIR do óleo sintético 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.



FONTE: Gráficos plotado do Microcal Origin 6.0.

Figura 5. UV-visível do óleo sintético 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.

4 DISCUSSÃO

As características reológicas, particularmente a viscosidade, são propriedades fundamentais a serem consideradas e controladas no uso de lubrificantes.⁽¹³⁻¹⁴⁾ 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 sintético.

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.

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.

Os resultados indicam que a viscosidade dos óleos foi alterada tanto em função do tempo de exposição térmica quanto da adição e identidade da partícula metálica e que todas as amostras apresentam comportamento semelhante.

Nas primeiras 100 horas de exposição térmica, as viscosidades das amostras permaneceram inalteradas, mas em 108 horas ocorreu um brusco aumento na viscosidade desses óleos, com um destaque para a amostra contendo partículas oriundas do virabrequim que partiu de 130cP para 410cP. Após 951 horas de exposição térmica a amostra de óleo contendo partícula metálica do cabeçote, foi a que apresentou a maior viscosidade já que, decorrido este tempo, a viscosidade do óleo bruto (sem metal) foi de 205cP enquanto as dos óleos contendo partículas do virabrequim e cabeçote alcançaram valores de 351 e 580cP, respectivamente. Independente dos valores finais de viscosidade alcançados, 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 depende da identidade da partícula metálica.

Segundo Azevedo et al.,⁽²⁾ 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 108 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 expressivos aumentos nas viscosidades dos óleos contendo partículas metálicas se devam a um efeito catalítico destas partículas. Nossos resultados indicam que este efeito depende das características das partículas metálicas adicionadas. De todo o modo, o estudo evidencia que a adição de partículas metálicas provenientes do desgaste motor de um automóvel acelera o processo de degradação do óleo lubrificante sintético.

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 sintético degradado com e sem adição de partículas metálicas estão apresentados na Figura 4.

Na Figura 4(a), encontram-se os espectros de FTIR de amostras de óleo lubrificante sintético em seu estado virgem e após 130 e 1148 horas, 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⁽¹⁾ 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,⁽¹⁵⁾ formando compostos carbonilados,

como: ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos. Bandas fracas entre 1000 e 800cm^{-1} são associadas a ligações C–C, e usualmente são sobrepostas por bandas largas do grupo OH associadas a dímeros de ácidos carboxílicos a 950cm^{-1} ,⁽¹¹⁾ observado em 130 horas de envelhecimento. O surgimento do pico de carbonila (C=O) a 130 horas de envelhecimento 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⁽²⁾ que estudou a degradação de um óleo lubrificante sintético automotivo degradado no motor, e observou que a 15000km de uso ocorre a degradação oxidativa do mesmo.

Na Figura 4 (b), mostrada acima, observa-se que houve um aparecimento de bandas de hidroxila (OH) entre 3600 e 3300cm^{-1} , de carbonila (C=O) entre 1710 e 1620cm^{-1} e em 950cm^{-1} uma banda larga relativa à vibração do OH de ácidos carboxílicos (-COOH). Estes surgimentos de picos e bandas absorvidas no espectro desta figura nos mostram que houve degradação por reações de oxidação, iniciada em 130 horas de envelhecimento a 210°C e intensificadas no tempo máximo de degradação (1125 horas, degradado), comportamento esse bem parecido com os espectros da Figura 4 (a), confirmando os resultados da literatura citada.^(1, 2) Da mesma forma que foi observado comportamento semelhante dos espectros das Figuras 4 (a) e (b), percebe-se que nos espectros da Figura 4 (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 (1083 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.⁽¹⁶⁾

Na Figura 5 (a) temos o espectro de ultravioleta do óleo sintético não degradado e daqueles degradados a 210°C , sem a adição de partícula metálica nos seguintes tempos: 30, 108 e 1148h, respectivamente. Percebe-se inicialmente que os picos até as primeiras 108 horas de envelhecimento só fizeram deslocar-se da região espectral, devido à formação de compostos carbonilados mostrados no FTIR, e no degradado (1148 horas) o surgimento de mais um pico que relaciona grupos carbonílicos saturados. Segundo Silverstein⁽¹²⁾ esses compostos produzem três bandas de absorção, duas das quais são observadas na região do ultravioleta próximo (270 - 300nm). Portanto, a confirmação dos compostos formados durante a degradação do óleo sintético foi dada através da reação de oxidação, mostrados pela literatura apresentada anteriormente.

Os espectros da Figura 5 (b) (óleo + virabrequim) mostram comportamento semelhante com os degradados sem a partícula metálica (Figura 5 (a)) até as primeiras 108 horas de envelhecimento térmico, já na temperatura máxima de degradação de 1125 horas (degradado) surgiram quatro bandas, duas atribuídas à formação de compostos carbonilados saturados entre 270 – 300nm. A banda de 220nm é atribuída a

dienos conjugados de cadeia aberta e a banda em torno de 260nm é proveniente de alcenos conjugados⁽¹²⁾. Espectros semelhantes foram obtidos para o óleo contendo partículas metálicas oriundas do cabeçote (Figura 5 (c)).

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

5 CONCLUSÕES

Os efeitos da adição de partículas metálicas oriundas de duas partes de motores automotivos, na degradação térmica de um óleo lubrificante sintético 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. A magnitude deste efeito depende da identidade do metal adicionado. De modo geral a viscosidade do óleo não sofre alterações muito significativas por tempos relativamente longos de exposição térmica, 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, no entanto, sugere que a adoção de um novo protocolo na troca de óleo. Isto porque a prática usual de esgotamento do óleo usado resulta em contaminação do óleo sendo adicionado por partículas metálicas e contaminantes capazes de acelerar sua degradação. Sugere-se portanto, a limpeza do carter antes da adição do óleo virgem.

Agradecimentos

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

REFERÊNCIAS

- 1 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.
- 2 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 Anais do Rio Oil & Gas Expo and Conference, Rio de Janeiro, 2006, CD, ibp1397, 8 páginas.
- 3 HAUS, F., GERMAN, J., JUNTER, G.-A. Viscosity Properties of Mineral Paraffine Base Oils as a Key Factor in their Primary Biodegradability. *Biodegradation* 11 (2000) 365-369.
- 4 RIZVI, S. Q. A. *Lubrifications Engeneering*, 55 (4), 33, 1999.
- 5 HAUKE, 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.
- 6 DENEEN, D. *Machine design*, 60 (18) 130 (1994).

- 7 D. GODFREY, W. R. HERGUTH. *Lubr. Eng.* 51, 397, 1995.
- 8 LESSA, P. R. *Ensaio de certificação e Qualificação de Petróleo e Derivados*. CEN-NOR-Petrobrás, 1998.
- 9 RONNINGSEN, H. P.; *Bjornal, B. Energy & Fuels*, 5 (6) 895 (1991).
- 10 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.
- 11 PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M. & KRIZ, G. S. *Introduction to Spectroscopy*. New York: Harcourt Brace College Publishers. 1997. 510p.
- 12 SILVERSTEIN, R. M. & WEBSTER, F. X. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. Tradução de AGUIAR, P. F. 6ª edição. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2000. 460 p.
- 13 BAIR, S.; JARZYSKI, J.; WINER, W. O. The Temperature, Pressure and Time Dependence of Lubricant Viscosity. *Tribology International*, 34 (2001) 461-468.
- 14 CARRETEIRO R. P. & MOURA, C. R. S. *Lubrificante e Lubrificação*. 2ª edição. Rio de Janeiro: Makron Books, 1998. 493 p.
- 15 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.
- 16 MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. *Química Orgânica*. Tradução M. Alves da Silva. 5ª edição. Lisboa, Portugal: Fundação Calouste Gulbenkian, 1972. 1315 p.