

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DEGRADAÇÃO TERMO-OXIDATIVA DE ÓLEOS LUBRIFICANTES.
CARACTERIZAÇÃO TERMOANALÍTICA E REOLÓGICA

Eddy Herbert de Oliveira Lopes

Campina Grande
JUNHO/2007

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**DEGRADAÇÃO TERMO-OXIDATIVA DE ÓLEOS LUBRIFICANTES.
CARACTERIZAÇÃO TERMOANALÍTICA E REOLÓGICA**

Eddy Herbert de Oliveira Lopes

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial
à obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

Orientador: Dr^a Laura Hecker de Carvalho

Agência financiadora: Agência Nacional de Petróleo – PRH25/ANP

Campina Grande
JUNHO/2007

VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Química Industrial pela Universidade Estadual da Paraíba (2004).

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

L864d

2007 Lopes, Eddy Herbert de Oliveira.

Degradação termo-oxidativa de óleos lubrificantes. Caracterização termoanalítica e reológica / Eddy Herbert de Oliveira Lopes.— Campina Grande, 2007.

77f.: il.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Referências.

Orientadora: Dra. Laura Hecker de Carvalho.

1. Óleo Lubrificante. 2. Degradação Térmica. 3. Oxidação. 4. Viscosidade. I. Título.

CDU 665.765

**DEGRADAÇÃO TERMO-OXIDATIVA DE ÓLEOS LUBRIFICANTES.
CARACTERIZAÇÃO TERMOANALÍTICA E REOLÓGICA**

Eddy Herbert de Oliveira Lopes

Dissertação aprovada em 29 de Junho de 2007, pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:

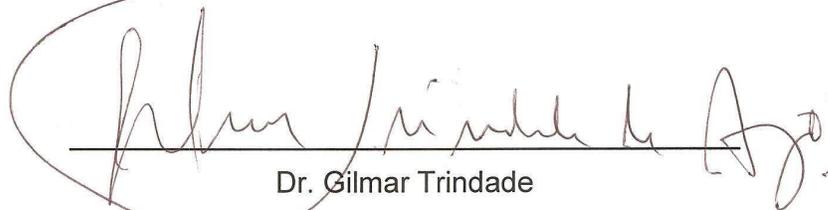
Banca Examinadora:



Dr^a. Laura Hecker de Carvalho
(orientadora)
UAEMa – UFCG



Dr. Heber Carlos Ferreira
Examinador Interno
UAEMa - UFCG



Dr. Gilmar Trindade
Examinador Externo
UAEQ - UFCG

AGRADECIMENTOS

Este trabalho deve muito a algumas pessoas e instituições, por diferentes razões, e eu gostaria de agradecer especialmente:

A orientadora, Dr^a Laura Hecker de Carvalho, pela contribuição efetiva na orientação. Ter a professora Laura como orientadora foi um prêmio, em todos os aspectos; pessoa muito gentil, brava só na aparência, ..., obrigado mesmo!

Ao PPG-CEMat e a UAEMa pela colaboração em vários aspectos, todos (professores e funcionários) sempre generosos comigo.

A todos os funcionários dos laboratórios da UAEMa pela colaboração.

A ANP/PRH25 pela concessão da bolsa, bem como a todos os funcionários que me ajudaram bastante.

Ao Professor Marcos Sasaki da UFC, por ter caracterizado os metais aplicados na pesquisa.

Ao Laboratório de RMN do IMA da UFRJ, pela realização da RMN das amostras estudadas na pesquisa.

Ao CT-Gás (RN), pela realização da termogravimetria.

A minha namorada, Edmara Oliveira da Nóbrega, pelo incentivo e paciência, pessoa que amo muito.

Aos amigos e colegas: Viviane, Joyce, Fagner, Paolo, Débora, Everson, Laédna, Geovana, colegas de turma do PPG-CEMat 2005.1, colegas bolsistas do PRH25 da ANP e a todos os outros que se preocuparam comigo durante a realização deste trabalho.

Aos meus pais, Risomar (mãe) e Emanuel (padrasto), por terem me apoiado, em todos os sentidos, nas horas de decisões.

DEGRADAÇÃO TERMO-OXIDATIVA DE ÓLEOS LUBRIFICANTES. CARACTERIZAÇÃO TERMOANALÍTICA E REOLÓGICA

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 nos lubrificantes, se desprendem durante o uso de um motor, contaminando o óleo lubrificante. O presente trabalho trata do envelhecimento térmico de óleo lubrificante sintético e mineral tal como recebidos e 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 e formação de cadeias alifáticas conjugadas contendo grupos carbonila - vistos por espectroscopia (FTIR, UV-visível e RMN ^1H) - e que as partículas metálicas catalisaram o processo degradativo. A TG mostrou que o óleo lubrificante sintético possui um perfil de decomposição térmica bem mais definido comparado ao óleo mineral, mostrando que os fluidos de base sintética têm uma estrutura molecular controlada em relação à base mineral que é uma mistura complexa de hidrocarbonetos. O comportamento reológico indica que a viscosidade do óleo não é alterada de maneira significativa por longos períodos de tempo (1148h para o óleo sintético e 1450h para o óleo mineral) de envelhecimento térmico a 210°C. No entanto, como o processo degradativo foi acelerado com a adição de partículas metálicas nos óleos lubrificantes (sintético e mineral), sugere-se a adoção de um novo protocolo na troca de óleo.

THERMAL DEGRADATION OF LUBE OILS: THERMOANALYTICAL AND RHEOLOGICAL ANALYSIS.

ABSTRACT

Lube oils are used to prevent premature wear of moving parts, caused by attrition. These oils also prevent deposits and suspended contaminant formation, protect against corrosion, clean-up components and maintain operation temperatures. In order for these oils to properly play their role, their thermal and rheological properties must be maintained during use. Metal particles are liberated during automotive motor use contaminating the lubricating oil. These particles can promote and/or catalyze chemical reactions leading to oil structural changes and poor performance. In the present work, a synthetic and a mineral based oil were thermal aged as received and in the presence of metal particles from two motor parts obtained at a rectifying business. Changes in rheological properties and chemical structure of these oils were monitored as a function of aging time (thermal exposure times). The data suggests that thermal exposure leads to lube oil oxidation, generating carboxyl compounds and conjugated aliphatic carbonyl containing dienes as seen by spectroscopic analysis (FTIR, UV-Vis and ^1H NMR) and that metal particles accelerate degradation. Thermo-gravimetric analysis (TG) has shown the synthetic oil to display a more uniform degradation pattern which indicates that synthetic base oils display a more regular structure if compared with mineral base oils which are composed of a complex mixture of hydrocarbons. Rheological measurements indicate that oil viscosity did not significantly change over long thermal exposure times at 210°C (1148 for synthetic and 1450 for mineral base lube oils). However, metal particle addition accelerated degradation of both oils, indicating that a new protocol for oil change might be useful.

PUBLICAÇÕES

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.** Rio Oil & Gas Expo and Conference, Rio de Janeiro: CD, 2006.

AZEVEDO, J. B.; LOPES, E. H. O.; FONSECA, V. M.; CARVALHO, L. H. **Caracterização da degradação de óleos lubrificantes minerais em diferentes quilometragens de uso.** 17º CBCIMAT, Paraná, 2006.

LOPES, E.H.O.; CARVALHO, L.H.; FONSECA, V.M.; AZEVEDO, J.B. **Efeitos do envelhecimento térmico na estrutura química e reologia de um óleo lubrificante sintético.** 62º Congresso anual da ABM, Espírito Santo, 2007.

LOPES, E.H.O. & CARVALHO, L.H. **Efeitos do envelhecimento térmico na estrutura química e reologia de um óleo lubrificante mineral.** 4º Pdpetro, São Paulo, 2007.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	ii
ABSTRACT	iii
PUBLICAÇÕES	iv
SUMÁRIO	v
ÍNDICE DE TABELAS	vii
ÍNDICE DE FIGURAS	viii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	x
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 Lubrificantes e lubrificação.....	4
2.1.1. Histórico.....	4
2.1.2. Definição.....	5
2.2. Óleos lubrificantes.....	5
2.2.1. Funções.....	5
2.2.2. Composição.....	6
2.2.2.1. Óleo base.....	6
2.2.2.2. Aditivos.....	8
2.2.3 Classificação.....	10
2.2.4. Especificações.....	11
2.2.5. Características físicas.....	13
2.2.6. Características químicas.....	15
2.2.7. Impacto ambiental e reciclagem.....	17
2.3. Análise térmica.....	19
2.3.1. Termogravimetria (TG).....	21
2.4. Estudo reológico.....	22
2.5. Espectroscopia na região do infravermelho.....	24

2.6. Ressonância magnética nuclear de ^1H	25
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
3.1. Envelhecimento térmico.....	27
3.2. Caracterização das partículas metálicas adicionadas aos óleos.....	28
3.3. Caracterização dos óleos lubrificantes.....	29
3.3.1. Densidade.....	29
3.3.2. Estudo reológico.....	29
3.3.3. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho	30
3.3.4. Espectroscopia vibracional de absorção na região do UV-visível.....	31
3.3.5. Ressonância magnética nuclear de próton (RMN – ^1H).....	31
3.3.6. Termogravimetria.....	31
3.4. Metodologia.....	31
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
4.1. Energia dispersiva de raios-x (EDS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	33
4.2. Espectroscopia na região do infravermelho.....	34
4.3. Espectroscopia na região do ultravioleta visível.....	38
4.4. Ressonância magnética nuclear de próton (RMN – ^1H).....	41
4.5. Coloração.....	44
4.6. Densidade.....	45
4.7. Estudo reológico.....	47
4.8. Termogravimetria.....	51
5. CONCLUSÕES	55
6. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS.....	57
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58
ANEXOS.....	66

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1. Técnicas termoanalíticas e suas aplicações.....	20
Tabela 3.1. Características dos óleos lubrificantes.....	27
Tabela 3.2. Fatores de conversão para o viscosímetro Brookfield modelo RVT.....	30
Tabela 4.1. Influência da adição de partículas metálicas e do tempo de exposição térmica na densidade do óleo sintético.....	46
Tabela 4.2. Influência da adição de partículas metálicas e do tempo de exposição térmica na densidade do óleo mineral.....	46
Tabela 4.3. Efeito da adição de partículas metálicas e do tempo de exposição térmica na viscosidade (cP) do óleo lubrificante sintético.....	48
Tabela 4.4. Efeito da adição de partículas metálicas e do tempo de exposição térmica na viscosidade (cP) do óleo lubrificante mineral.....	49

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1. Classificação dos óleos lubrificantes.....	10
Figura 2.2. Curvas típicas dos principais métodos termogravimétricos: (a) dinâmico; (b) isotérmico e (c) quase isotérmico.....	22
Figura 3.1. Visão do sistema experimental.....	28
Figura 3.2. Fluxograma proposto para a metodologia deste trabalho.....	32
Figura 4.1. EDS e MEV das partículas metálicas. (a) virabrequim e (b) cabeçote.....	34
Figura 4.2. FTIR dos óleos lubrificantes virgens e degradados sem adição de partícula metálica a 210°C. (a) óleo sintético e (b) óleo mineral.....	36
Figura 4.3. FTIR dos óleos lubrificantes virgens e degradados com adição da partícula metálica virabrequim a 210°C. (a) óleo sintético e (b) óleo mineral.....	36
Figura 4.4. FTIR dos óleos lubrificantes virgens e degradados com adição da partícula metálica cabeçote a 210°C. (a) óleo sintético e (b) óleo mineral.....	37
Figura 4.5. UV-visível dos óleos lubrificantes virgens e degradados sem adição da partícula metálica a 210°C. (a) óleo sintético e (b) óleo mineral...	38
Figura 4.6. UV-visível dos óleos lubrificantes virgens e degradados com adição da partícula metálica virabrequim a 210°C. (a) óleo sintético e (b) óleo mineral.....	40
Figura 4.7. UV-visível dos óleos lubrificantes virgens e degradados com adição da partícula metálica cabeçote a 210°C. (a) óleo sintético e (b) óleo mineral.....	40
Figura 4.8. RMN de ¹ H do óleo sintético. (a) virgem e degradados: (b) sem metal, (c) com virabrequim e (d) com cabeçote, respectivamente.....	42
Figura 4.9. RMN de ¹ H do óleo mineral. (a) virgem e degradados: (b) sem metal, (c) com virabrequim e (d) com cabeçote, respectivamente.....	43

Figura 4.10. Visão das amostras degradadas em função do tempo/temperatura de exposição térmica a 210°C.....	45
Figura 4.11. Comportamento da densidade ao longo do tempo de exposição térmica a 210°C. (a) óleo sintético e (b) óleo mineral.....	47
Figura 4.12. Variação da tensão de cisalhamento com a taxa de deformação dos óleos lubrificantes (sintético e mineral) não degradados e degradados sem e com adição de partículas metálicas. (a) óleo sintético e (b) óleo mineral.....	49
Figura 4.13. Comportamento da viscosidade, dos diferentes tipos de amostras estudadas, ao longo do tempo de exposição térmica a 210 °C. (a) óleo sintético e (b) óleo mineral.....	50
Figura 4.14. TG/DTG dos óleos lubrificantes sintético. (a) virgem e degradados: (b) sem metal, (c) virabrequim e (d) cabeçote, respectivamente.....	52
Figura 4.15. TG/DTG dos óleos lubrificantes mineral. (a) virgem e degradados: (b) sem metal, (c) virabrequim e (d) cabeçote, respectivamente.....	54

SÍMBOLOS E ABREVIações

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
API	Instituto Americano de Petróleo
ASTM	American Society for Testing and Materials
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
EDX	Energia dispersiva de raios-x
DTG	Termogravimetria diferencial
FTIR	Infravermelho com transformada Fourier
IV	Índice de viscosidade
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
RMN	Ressonância magnética nuclear
SAE	Sociedade dos engenheiros automotivos
TG	Termogravimetria
UAEMa	Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais
UFC	Universidade Federal do Ceará
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
UV	Ultravioleta

1. INTRODUÇÃO

O Brasil consome anualmente cerca de 1.000.000m³ de óleo lubrificante, e seu uso automotivo representa cerca de 70% do consumo nacional, principalmente em motores a diesel. Também são usados na indústria em sistemas hidráulicos, motores estacionários, turbinas, etc. (SANTOS, 2004).

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 combinadas 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.

Segundo Hauk & Weidner (1997) 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 (AZEVEDO, 2005).

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 (GODFREY, 1995).

Os óleos lubrificantes podem ser compostos por um ou mais óleos base. As bases mais comuns são de óleos minerais de misturas complexas de hidrocarbonetos que são produzidas desde o petróleo cru através de várias etapas do processo e envolve três principais famílias químicas, isto é, parafinas, naftalenos (cicloparafinas) e aromáticos (HAUS, 2004). 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 (RIZVI, 1999).

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 (LESSA, 1998).

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. Além disso, parte do óleo é queimada no próprio motor, devendo ser repostado. No entanto, oxidação é o agente primário da degradação dos lubrificantes (KELLER & SABA, 1996; NALDU et al., 1984).

A catálise metálica é reconhecida por ser um fator significativo na degradação oxidativa dos óleos lubrificantes (LAHIJANI et al., 1982).

Estabelecer um mecanismo cinético de reação é difícil devido à complexidade destes sistemas (GAMLIN et al., 2002). Um desses novos caminhos envolve as reações que produzem materiais de alto peso molecular (NALDU et al., 1984). Estes produtos de alto peso 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).

A crescente necessidade da avaliação dos parâmetros termoanalíticos cinéticos e reológicos para diversos derivados do petróleo, manipulados nas indústrias de processamento, esta ligada também à grande importância econômica que estes produtos e equipamentos de manipulação representam atualmente (ALBAHRI et al., 2003; WESOLOWSKI, 1998).

Sendo assim, neste trabalho investiga-se a influência da adição de partículas metálicas na degradação térmica, em laboratório, de óleos lubrificantes (sintético e mineral) 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 e caracterizadas por:

1. Espectroscopia na Região do Infravermelho, Espectroscopia na região do Ultravioleta visível, Ressonância Magnética Nuclear de ^1H , Termogravimetria, alterações de cor e medidas de densidade;
2. Estudo reológico e viscosidade;
3. Energia Dispersiva de Raios X (EDX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para as partículas metálicas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Toda máquina desgasta-se com o tempo, pelo funcionamento e pelos inúmeros agentes contaminantes com os quais é posta em contato. A vida útil de todo equipamento pode, entretanto, ser aumentada, por meio do emprego de alguma forma de manutenção: corretiva, preventiva, preditiva ou proativa (SOUZA, 2000).

2.1. Lubrificantes e Lubrificação

2.1.1. Histórico

A lubrificação é uma das tecnologias mais antigas da humanidade. A sua prática iniciou-se no Antigo Egito, com a necessidade de transportar colossos e blocos para a construção de esfinges e pirâmides. Naquela época utilizava-se gordura animal para este fim (HSU, 2004).

Na Idade Média, a gordura animal foi usada em pouca quantidade para lubrificar o mecanismo de abertura dos portões dos castelos que rangiam e nas rodas da carruagem que transportavam rainhas e reis (HSU, 2004).

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).

O mercado nacional de lubrificantes voltados para indústria vive o início de um processo de transformação, seguindo os passos das tendências verificadas nos países de primeiro mundo há alguns anos. Ainda que de forma incipiente, os óleos e graxas utilizados nos mais variados equipamentos

instalados nas fábricas brasileiras estão ganhando importância estratégica, deixando de serem vistos como produtos secundários dentro das empresas (SANT'ANNA, 2004).

2.1.2. Definição

As substâncias que interpostas entre duas superfícies em deslocamento relativo, diminuindo 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).

A escolha das propriedades que se quer valorizar e das que é menos importante depende da aplicação do lubrificante e dos níveis de exigências de lubrificação (SANTOS, 2004).

2.2. Óleos lubrificantes

2.2.1. Funções

Um lubrificante para motores efetua diferentes tarefas, com as seguintes funções (LUBRAX, 2005):

- a. Evita contato metal/metal entre as peças em movimento.
- b. Reduz a fricção.
- c. Reduz a perda de pressão na câmara de combustão, vedando as folgas dos anéis de segmento.
- d. Auxilia o arrefecimento do motor.
- e. Reduz o desgaste nas fases de partida e parada do motor.
- f. Evita a ferrugem e o desgaste corrosivo.

- g. Evita a formação de resíduos e sedimentos.
- h. Age como receptor de contaminantes, impedindo sua ação nociva ao motor.

As tarefas a, b, c e d dependem exclusivamente das características de viscosidade do lubrificante. As tarefas e, f, g e h dependem de características químicas do lubrificante e são resultantes do uso de aditivos especiais. Portanto, na escolha de um óleo para motor devem ser analisados dois aspectos: viscosidade e aditivação.

2.2.2. Composição

A formulação de um lubrificante automotivo é um processo complexo. O lubrificante moderno é uma cuidadosa mistura de base óleo com aditivos variados para melhorar seu desempenho, no que se referem à rapidez da redução da ação dos processos físicos, antioxidantes, dispersantes e detergentes (MORTIER E ORSZULIK, 1997).

A composição de um óleo lubrificante pode ser dividida fundamentalmente em duas partes:

- Óleo base;
- Aditivos.

Dependendo da aplicação, o óleo lubrificante final normalmente contém 80% de base óleo e 20% de aditivos (PEREZ, 2000). Por isso, a composição e propriedades do óleo base afeta consideravelmente o desempenho global do lubrificante final (GODFREY, 1995).

2.2.2.1. Óleo base

Segundo Carreiro & Moura (1998), os óleos bases lubrificantes são distinguidos como:

- Óleos minerais: são os mais importantes para o emprego em lubrificação. Os óleos minerais são obtidos do petróleo e, conseqüentemente, suas propriedades relacionam-se à natureza do óleo cru que lhes deu origem e

ao processo de refinação empregado. Estes são compostos de parafinas (alcanos), naftalenos (cicloparafinas) e aromáticos.

- Óleos graxos: são óleos orgânicos, tanto vegetais como animais, foram os primeiros lubrificantes a serem utilizados. Hoje, foram quase totalmente substituídos pelos óleos minerais, que além de serem mais baratos, não sofrem hidrólise nem se tornam ácidos ou corrosivos pelo seu uso. Alguns tipos de óleos orgânicos ainda hoje são usados em algumas poucas e restritas aplicações de lubrificação industrial.
- Óleos compostos: é a adição de óleos graxos a óleos minerais numa proporção 1% a 30% da mistura, com objetivo de conferir maior oleosidade ou maior facilidade de emulsão em presença de vapor de água.
- Óleos sintéticos: são óleos obtidos por síntese química, os principais óleos sintéticos em uso atualmente podem ser classificados em cinco grupos:
 1. Ésteres de ácidos dibásicos: são superiores aos óleos de petróleo na sua relação viscosidade-temperatura e menos voláteis. Quanto ao poder lubrificante, estabilidade térmica e resistência à oxidação são comparáveis a um bom lubrificante de petróleo. Não são corrosivos para metais, porém tem um acentuado efeito solvente para borrachas, vernizes e plásticos. Empregados como lubrificantes de motores a jato, óleos hidráulicos especiais e óleos para instrumentos delicados.
 2. Ésteres de organofosfatos: tem um poder lubrificante muito alto e não são inflamáveis como os óleos de petróleo. Sua volatilidade é baixa e sua relação viscosidade-temperatura é ligeiramente melhor que a dos óleos de petróleo. Sua resistência a oxidação é boa, mas sua estabilidade só é satisfatória até 150°C. Alguns ésteres de organofosfatos têm tendência de hidrolisar podendo formar ácidos fosfóricos corrosivos. São usados como fluidos hidráulicos, em que a resistência ao calor é importante, e como lubrificantes a baixa temperatura.
 3. Ésteres de silicatos: estes compostos possuem qualidades de baixa volatilidade e relação viscosidade-temperatura que os colocam entre os melhores sintéticos. Entretanto sua estabilidade térmica e hidrolítica deixam a desejar. Depósitos abrasivos podem ser formados a

temperaturas superiores a 200°C. Em presença de água, os silicatos se decompõem formando um gel e sílica abrasiva. São usados como fluidos de transferência de calor, fluidos hidráulicos de alta temperatura e como constituintes de graxas especiais de baixa volatilidade.

4. Silicones: estes óleos encontram campo particularmente em aplicações que requerem a mínima variação possível da viscosidade com a temperatura, essa relação viscosidade-temperatura do silicone é superior não apenas à dos óleos minerais mas à de todos os outros sintéticos. Sua volatilidade é muito baixa, a resistência a oxidação é muito alta e são muito boas suas estabilidades térmica e hidrolítica. São usados para revestimentos de aço contra mancha de zinco, bronze, náilon, cromo ou cádmio.
5. Compostos de ésteres de poliglicol: são usados como lubrificantes em diversas aplicações e também como fluidos hidráulicos especiais. Esses compostos têm excelente relação viscosidade-temperatura e superam os óleos minerais em baixa volatilidade, estabilidade térmica, resistência a inflamação e poder lubrificante. Entretanto, perdem na resistência à oxidação, mas os produtos de sua oxidação não tendem a formar borra. Os ésteres de poliglicol podem ser melhorados por aditivos antioxidantes. Existem compostos em diferentes viscosidades, solúveis ou não em água.

2.2.2.2. Aditivos

Às 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).

Os aditivos são compostos químicos que adicionados aos óleos básicos, reforçam algumas de suas qualidades ou lhes cedem novas ou eliminam propriedades indesejáveis. Integrados aos óleos e graxas, aumentam e melhoram a eficiência dos mesmos, conferindo-lhe características de acordo com as exigências dos veículos de tecnologia cada vez mais avançada (ARILSON et al., 2004).

Um óleo lubrificante pode conter, entre outros, os seguintes tipos de aditivos (CARRETEIRO & MOURA, 1998):

1. Melhoradores do índice de viscosidade: utilizado em lubrificantes com uma grande gama de temperaturas de funcionamento. São redutores das variações da viscosidade, em função das variações da temperatura;
2. Agentes anti-desgaste: são redutores de desgaste muito importante nos casos de lubrificação limite, principalmente onde há cargas e rotações elevadas;
3. Detergentes/dispersantes: são usados para manter os motores livres de depósitos;
4. Inibidores de corrosão: evitam a corrosão das superfícies metálicas, não somente na ação externa (ar) como das ações internas, tais como a própria oxidação do óleo e ácidos formadores de combustão;
5. Agentes anti-oxidantes: retardam a oxidação natural do lubrificante, aumentando assim sua durabilidade;
6. Agentes anti-ferrugem: são agentes químicos que impedem a ação da umidade e do oxigênio sobre metais evitando a formação de ferrugem no aço ou ferro fundido;
7. Agentes anti-espuma: facilitam a aglutinação de bolhas de ar encontradas na massa do óleo, formando assim, bolhas maiores que se deslocam rumo a superfície e se desfazem;
8. Extrema pressão (EP): são compostos contendo fósforo, enxofre e cloro, que reagem quimicamente com a superfície metálica, agindo então como eficientes lubrificantes sólidos, evitando assim a ação destrutiva "metal com metal". Estes aditivos só reagem quando há condições de extrema pressão. Com o rompimento da película lubrificante, há uma

elevação local de temperatura que, quimicamente, libera os compostos que agem como lubrificantes (sólidos).

Os aditivos e os seus teores têm enorme impacto no custo de um lubrificante. Assim, a escolha da composição de um lubrificante está também condicionada a razões econômicas que afetam a sua margem de competitividade. Cada lubrificante procura otimizar o equilíbrio entre as vertentes técnica e econômica. Para isso, percorrem-se diversos caminhos e encontram-se diferentes soluções. No entanto, quando um lubrificante ostenta uma determinada performance, isso significa que, independentemente da marca e da solução técnico-econômica encontrada para a sua composição, esse lubrificante garanta as propriedades especificadas (SANTOS, 2004).

2.2.3. Classificação

Os modernos lubrificantes automotivos são uma composição de óleos básicos (minerais ou sintéticos), combinado com aditivos. Grande parte dos lubrificantes automotivos utilizados atualmente é obtido ou produzido em usinas de química fina (sintéticos).

A Figura 2.1 mostra a classificação dos óleos lubrificantes.



Figura 2.1. Classificação dos óleos lubrificantes.

Os óleos minerais são os mais importantes para o emprego em lubrificação. Como são obtidos do petróleo, possuem propriedades que dependem da natureza do óleo cru que lhes deu origem e do processo de refino empregado. A elaboração dos óleos lubrificantes minerais faz-se pela mistura

adequada de diferentes óleos básicos, obtidos do petróleo bruto após processo de refino. Estas misturas são feitas em proporções exatas para a obtenção de viscosidades definidas e compatíveis com outros tratamentos térmicos e aditivos (CARRETEIRO & MOURA, 1998).

Com menores preços, os lubrificantes minerais podem ser refinados do petróleo por tratamentos diferenciados em laboratório, e recebem aditivos especialmente desenvolvidos para as funções às quais são indicados (SANT'ANNA, 2004).

Os lubrificantes semi-sintéticos são uma mistura entre base mineral e sintética numa proporção em torno de 70% de base mineral com 30% (em média) de base sintética.

Os óleos lubrificantes sintéticos são classificados, de acordo com Regueira et al. (2001) e Fukui (2000), em cinco grupos: ésteres de ácidos dibásicos, ésteres de organofosfatos, ésteres de silicatos, silicone e compostos de ésteres de poliglicol.

Os óleos lubrificantes sintéticos oferecem várias vantagens sobre os minerais, como: melhor resistência à oxidação, melhor resistência a altas temperaturas, melhores propriedades a baixas temperaturas (fluidez), baixa volatilidade, além de possuírem um maior índice de viscosidade e sofrerem alterações menores com o aumento da temperatura, operando com maior eficiência (AZEVEDO et al., 2005; LINO et al., 2001(A); LINO et al., 2001(B)). Contudo, estes óleos lubrificantes também têm suas desvantagens, como maior preço, ataque aos elastômeros, e interferência com aditivos antidesgaste.

2.2.4. Especificações

Classificar os óleos lubrificantes consiste em especificar a aplicação destes produtos para um determinado componente. A classificação é feita, medindo e comparando o desempenho e o comportamento de um determinado óleo para motores ou componentes, através de testes e provas em laboratórios, objetivando reduzir ou simular condições reais de serviço e

utilização. Esta classificação independe dos óleos serem minerais ou sintéticos, mono ou multiviscosos (ADHVARYU et al., 2002).

O sistema de classificação de óleos da API (American Petroleum Institute) permite que os óleos sejam definidos com base nas suas características de desempenho e no tipo de serviço ao qual se destina. A evolução das letras do alfabeto indica óleos de melhor qualidade/desempenho.

A classificação para motores a gasolina que leva a letra S (que é de Service Station - ou posto de gasolina em inglês) seguida de outra letra que determina a evolução dos óleos. Esta classificação é de fácil entendimento já que a evolução das letras indica a evolução da qualidade dos óleos. Os óleos são classificados então como SA, SB, SC, SE, SF, SG, SH, SJ e SL. A classificação mais recente é a API SL logo, quando é recomendado um óleo com classificação SJ poderá ser usado um óleo SL, porém o contrário não é permitido. Já a classificação para motores diesel é bem mais complexa. A classificação tem a letra C (de comercial) seguida da letra (ou letra e número) que determina a evolução dos óleos. Esta classificação é simples somente até a classificação CD, pois segue a evolução das letras do alfabeto: CA, CB, CC e CD. A partir daí, há uma separação da categoria em três grandes ramos. Os óleos atualmente produzidos podem atender a especificação de cada ramo de uma forma independente.

O ramo dos óleos para motores diesel dois tempos tem a partir da categoria CD duas evoluções: a categoria CD-II e outro mais recente CF-2. O ramo dos óleos para motores quatro tempos para veículos operando com diesel de teor de enxofre maior que 0.5 % que só teve uma evolução. A categoria CF que sucede a CD para esta aplicação específica. O ramo dos óleos para motores quatro tempos para veículos operando com diesel com teor de enxofre menor que 0,5% já teve quatro evoluções: CE, CF-4, CG-4, CH-4 e CI-4.

Para medir a viscosidade a SAE (Society of Automotive Engineers) desenvolveu um sistema de classificação que estabelece os graus de viscosidade do óleo de motor. O W (winter - inverno em inglês) indica que um óleo é adequado para uso em temperaturas mais baixas. As classificações SAE que não incluem o W definem graduações de óleo para uso em

temperaturas mais altas. Os óleos, SAE 20W40, 20W50 e 5W40 são largamente usados porque ao dar partida no motor, o óleo está à temperatura ambiente. Nesta temperatura ele deve ter viscosidade suficientemente baixa para fluir bem e alcançar todas as partes do motor. Já em altas temperaturas, ele deve ter a viscosidade mais elevada, adequada para manter a película protetora entre as partes metálicas (LUBRAX, 2005).

2.2.5. Características físicas

As principais características físicas são as que seguem.

1. Densidade: é uma relação entre a massa "m" de um líquido e o seu volume unitário "v", a uma determinada temperatura (por exemplo, 15°C ou 20°C). $p = m/v$, onde p = densidade.
2. Densidade API: trata-se de uma escala expressa em graus e dada por números inteiros. A escala é dada pela equação $^{\circ}\text{API} = 141,5 / \text{densidade a } 60/60^{\circ}\text{F} - 131,5$, onde a densidade a 60/60°F representa um número obtido da relação entre a massa do produto e igual massa de água, ambas a 60°F.
3. Ponto de mínima fluidez, Ponto de congelamento: ponto de mínima fluidez é a menor temperatura em que o óleo lubrificante ainda flui. No teste, resfria-se a amostra de óleo dentro de um tubo e, a cada decréscimo de 3°C na temperatura, observa-se a existência ou não de movimento da superfície do óleo dentro do tubo. Se após (5) segundos não houver movimentação, nessa temperatura teremos atingido o ponto de congelamento. A uma temperatura de 3°C acima desta estará a temperatura do ponto de mínima fluidez. Por exemplo, se determinado óleo apresentar um ponto de congelamento de -10°C, seu ponto de mínima fluidez será -7°C.
4. Ponto de fulgor, Ponto de combustão: o ponto de fulgor é a temperatura em que os gases evaporados do óleo, na presença de uma chama, dão origem a um "flash", ou seja, há inflamação sem haver combustão. O ponto de combustão é a temperatura em que toda a superfície do óleo entra em combustão completa, durante, pelo menos, cinco segundos. Estes ensaios são feitos em um aparelho conhecido como CLEVELAND (vaso aberto). O óleo é colocado até o nível indicado na cuba e aquecido lentamente (10°F

por minuto), passando-se a cada 5°F de aumento de temperatura uma chama padrão de gás sobre o óleo, até atingir o ponto de fulgor, quando a temperatura do termômetro é registrada.

5. Viscosidade: a viscosidade é a medida da resistência oferecida por qualquer fluido (líquido ou gás) ao movimento ou ao escoamento. É a propriedade principal de um lubrificante, pois está diretamente relacionada com a capacidade de suportar cargas, ou seja, quanto mais viscoso for o óleo, maior será carga suportada. A viscosidade é a consequência do atrito interno de um fluido, isto é, da resistência que um fluido oferece ao movimento, daí a sua grande influência na perda de potência e na intensidade de calor produzido nos mancais. A viscosidade é inversamente proporcional a temperatura, assim sendo, quanto maior a temperatura do óleo menor será sua viscosidade.
6. Índice de viscosidade: como vimos os óleos lubrificantes sofrem alterações na sua viscosidade quando sujeitos a variação de temperatura. As variações de viscosidade em função da temperatura são muito diferentes e dependem do desempenho dos óleos. O índice de viscosidade (IV) é um meio convencional de se exprimir essa variação e pode ser calculado por meio de uma fórmula e de tabelas publicadas pela ASTM (American Society for Testing and Materials). Existem também gráficos preparados para esse fim, que permitem determinar o (IV) com bastante exatidão. Quanto maior for o IV de um óleo, menor será sua variação de viscosidade entre duas temperaturas, ou seja, mais estável o seu desempenho.
7. Cor: os produtos de petróleo apresentam variação de cor quando observados contra a luz. Essa faixa de variação atinge desde o preto até quase o incolor. As variações de cor são devido às variações da natureza dos crus, da viscosidade e dos métodos e formas de tratamento empregadas durante o refino, corantes são para uniformizar o aspecto de certos produtos. No colorímetro da American Society of Testing and Materials (ASTM), há vidros com oito cores diferentes, desde o mais claro (nº 1) até o mais escuro (nº 8), abrangendo desde o marrom claro até o vermelho intenso. Cor mais escura observa-se usando uma diluição de 15% de óleo em 85% de querosene, e ao resultado se acrescenta à palavra

diluído. Antigamente a cor clara indicava um óleo de baixa viscosidade. Atualmente, óleos de elevada viscosidade e bem claros são obtidos.

Óleos de origem parafínica - refletem luz de cor verde fluorescente.

Óleos de origem naftênica - refletem luz azulada.

8. Resíduo de carvão Conradson: ensaio destinado a verificar a porcentagem de resíduos carbonáceos de um óleo, quando evaporado a altas temperaturas, na ausência de oxigênio.

2.2.6. Características químicas

As principais características químicas são as que seguem.

1. Número de neutralização (NN): o número de neutralização (NN) é genericamente definido como sendo a quantidade em miligramas de hidróxido de potássio, ou a quantidade de ácido, expressa em equivalentes miligramas de hidróxido de potássio, necessária para neutralizar os constituintes de caráter ácido ou básico contidos em um grama de uma amostra de óleo.
2. Número de acidez total (TAN): é a quantidade de miligramas de hidróxido de potássio, necessária para neutralizar todos os componentes ácidos presentes em um grama de amostra.
3. Número de acidez forte, mineral ou inorgânica (SAN): é a quantidade de miligramas de hidróxido de potássio, necessárias para neutralizar ácidos fortes presentes em um grama de amostra.
4. Número de alcalinidade total (TBN): é a quantidade de ácido, expressa em equivalentes miligramas de hidróxido de potássio, necessária para neutralizar todos os componentes básicos presentes em um grama de amostra.
5. Número de alcalinidade forte, mineral ou inorgânica (SBN): é a quantidade de ácido, expressa em equivalentes miligramas de hidróxido de potássio, necessárias para neutralizar as bases fortes presentes em um grama de amostra.
6. Cinzas sulfatadas: o conteúdo de cinzas sulfatadas de um óleo lubrificante inclui todos os materiais não combustíveis presentes. As cinzas são

determinadas pela queima completa de uma amostra de óleo e consistem de todos os compostos metálicos existentes no óleo - aditivos e desgaste tratado com ácido sulfúrico e convertidos a sulfatos, expressos em porcentagem. Óleos minerais puros não deixam cinzas sulfatadas.

7. Número de saponificação: de acordo com a ASTM, o número de saponificação é um índice, que identifica a quantidade de gordura ou de óleo graxo presente em um óleo mineral novo. Realiza-se o ensaio medindo a quantidade, em mg, de KOH necessário para saponificar um grama de óleo. Também serve para verificar uma eventual contaminação de óleo com graxa.
8. Oxidação: existem vários ensaios de laboratório para determinar a resistência à oxidação dos óleos lubrificantes, que é uma característica primordial no que se refere ao desempenho de óleo lubrificante.

A viscosidade é uma das mais importantes características de um lubrificante e deve ser mantida em limites estabelecidos. A redução de viscosidade de um óleo pode ser devido à adição de óleos de baixa viscosidade, contaminação pelo combustível e solventes e também devido a degradação do lubrificante (SOUZA, 2000). Por outro lado, um aumento na viscosidade é indicado pela presença de contaminantes insolúveis e contaminação por água (PEDERSEN E RONNINGSEN, 2003).

Todos os óleos apresentam sensibilidade à temperatura, no que concerne à viscosidade; alguns serão mais sensíveis que outros, observando que óleos naftênicos sofrem mais a sua ação que os parafínicos (PEREIRA et al., 2001).

A degradação do óleo lubrificante dentro das condições de operação é um problema que envolve significativas perdas econômicas. A oxidação é o agente primário da degradação, e tem dado origem a muitos estudos (PEREZ, 2000). Estabelecer um mecanismo cinético de reação é difícil devido à complexidade destes sistemas (GAMLIN et al., 2002).

Em alguns casos, as presenças de alguns metais, como ferro, exercem efeito catalítico e aceleram a oxidação (FAURE et al., 1999). A catálise

metálica é reconhecida por ser um fator significativa na degradação oxidativa dos óleos lubrificantes (LAHIJANI et al., 1982).

Os metais que usualmente se encontram dentro dos lubrificantes também são adicionados para melhorar o desempenho específico das características dos óleos. Os produtos usados surgem dos processos mecânicos devido a pouca lubrificação entre as superfícies e de superfícies rugosas, ou através do ataque oxidativo no metal pelo oxigênio, ou pelos peróxidos que proporcionam a fácil remoção dos óxidos (MADUAKO et al., 1996).

2.2.7. Impacto ambiental e reciclagem

Óleos lubrificantes são derivados de petróleo, empregados em fins automotivos ou industriais, que após o período de uso recomendado pelos fabricantes dos equipamentos, deterioram-se parcialmente, formando compostos oxigenados, compostos aromáticos polinucleares de viscosidade elevada (e potencialmente carcinogênicos), resinas e lacas (SILVEIRA, 2006). Além dos produtos de degradação do óleo básico, estão presentes no óleo usado os aditivos que foram acrescentados ao básico no processo de formulação de lubrificantes e que ainda não foram consumidos, metais de desgaste dos motores e das máquinas lubrificadas e contaminantes diversos, tais como água, combustível, poeira e outras impurezas. O óleo lubrificante usado pode ainda conter produtos químicos que, por vezes, são inescrupulosamente adicionados ao óleo e seus contaminantes característicos (RAMOS, 2001).

Óleos usados são quaisquer óleos lubrificantes de base mineral ou sintética impróprios para o uso a que estavam inicialmente destinados. A origem dos óleos lubrificantes usados é bastante diversificada e suas características podem apresentar grandes variações, assim, os óleos usados podem ser classificados em três tipos: óleos de motor, óleos industriais e outros óleos (PINTO, 2003).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) revogou a resolução nº 9/93, em junho de 2005, que dispõe sobre o recolhimento, coleta e

destinação final de óleo lubrificante usado ou contaminado, onde faz as seguintes considerações:

1. O uso prolongado de um óleo acabado resulta na sua deterioração parcial, que se reflete na formação de compostos tais como ácidos orgânicos polinucleares, resinas e lacas;
2. A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), em sua NBR-10004, “Resíduos Sólidos – classificação”, classifica o óleo lubrificante usado como resíduo perigoso por apresentar toxicidade;
3. O descarte de óleo lubrificante usado ou contaminado para o solo ou cursos de água gera vários danos ambientais;
4. A combustão de óleos lubrificantes usados gera gases residuais nocivos ao meio ambiente e à saúde pública;
5. A categoria de processos tecnológico-industriais chamada genericamente de rerrefino, corresponde ao método ambientalmente mais seguro para a reciclagem do óleo lubrificante usado ou contaminado, e, portanto, a melhor alternativa de gestão ambiental deste tipo de resíduo; e
6. A necessidade de estabelecer novas diretrizes para o recolhimento e destinação de óleo lubrificante usado ou contaminado.

Desta forma, quando os óleos usados são lançados diretamente no ambiente (em meio hídrico, nas redes de esgotos e solo) ou quando queimados de forma não controlada, provocam graves problemas de poluição do solo, das águas e do ar. Quando lançados no solo, os óleos usados se infiltram conjuntamente com a água da chuva contaminando o solo que atravessam e, ao atingirem os lençóis freáticos subterrâneos, poluem também as águas de fontes e poços (SILVEIRA, 2006).

Quando lançados nas redes de drenagem de águas residuais poluem os meios receptores hídricos e provocam também estragos importantes nas estações de tratamento de águas residuais. O óleo usado contém elevados níveis de hidrocarbonetos e de metais, sendo os mais representativos ferro, chumbo, zinco, cobre, cromo, níquel e cádmio. A queima indiscriminada do óleo lubrificante usado, sem tratamento prévio de desmetalização, gera

emissões significativas de óxidos metálicos além de outros gases tóxicos, como dioxina e óxidos de enxofre (BORIN & POPPI, 2004; REIS et al, 2004).

Reciclar o lubrificante significa aplicar processos físico-químicos sobre o óleo usado, possibilitando a obtenção de óleo base, matéria prima que pode ser reutilizada para a obtenção de lubrificantes minerais (PINTO, 2003).

Silveira et al (2006) comenta sobre alguns dos danos que o óleo usado causa ao meio ambiente, que são: 1L de óleo usado pode poluir 1 milhão de L de água; a queima de 5L de óleo polui a mesma quantidade de ar que uma pessoa respira durante três anos; 1L de óleo pode formar uma película de 5000m². Além disso, o re-refino restabelece as condições do óleo lubrificante básico, cuja qualidade é tão boa, ou até melhor que o básico de primeiro refino. Os óleos re-refinados voltariam ao mercado gerando empregos, economizando divisas e evitando o aumento da poluição ambiental (HAMAD et al, 2004).

2.3. Análise térmica

O estudo do efeito do calor em materiais tem uma longa história, desde as primeiras tentativas do homem na produção de cerâmicas até a extração de metais e a produção de vidros. As discussões filosóficas dos alquimistas em relação aos elementos de fogo, ar, terra e água para análise dos minerais, contribuíram para o desenvolvimento da termometria e calorimetria. Mas foi somente no final do século XIX que experiências sobre o efeito do calor em caráter mais controlado e quantitativo foram realizadas (BROWN, 1987).

Segundo Mackenzie (1993), 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 esta sujeita a um programa de temperatura controlada. O programa pode consistir em aquecer ou resfriar (dinâmico), neste caso monitora-se as propriedades em função do tempo a uma temperatura constante, ou qualquer seqüência destes.

Os métodos térmicos são técnicas de multicomponentes e incluem termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA), e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Estes métodos são de grande utilidade para o

controle de qualidade de produtos industriais. Estes podem ser utilizados em materiais orgânicos e inorgânicos, cristalinos e amorfos, na indústria farmacêutica e de cosméticos, na indústria alimentar, na indústria de polímeros e em laboratórios de controle de qualidade (AZEVEDO, 2005).

A Tabela 1 mostra uma classificação geral das técnicas termoanalíticas, de acordo com a propriedade física acompanhada.

Tabela 2.1. Técnicas termoanalíticas e suas aplicações.

Técnica	Propriedade	Abreviatura
Termogravimetria	Massa	TG
Termogravimetria Derivada		DTG
Análise Térmica Diferencial	Temperatura	DTA
Calorimetria Exploratória Diferencial	Entalpia	DSC
Análise Termomecânica	Propriedades Mecânicas	TMA
Análise Dinâmico Mecânica		DMA
Termodilatometria	Dimensões	-
Termossonimetria	Propriedades Acústicas	-
Termoacustimetria		TS
Termoptometria	Propriedades Ópticas	-
Termoeletrometria	Propriedades Elétricas	-
Termomagnetometria	Propriedades Magnéticas	-
Análise Termoparticulada	Desprendimento de partículas	TPA

Para que uma técnica térmica seja considerada termoanalítica, ela deve atender a três critérios (WENDLANDT, 1986): medir a variação em uma propriedade física, quando a amostra é aquecida/resfriada; expressar a medida, diretamente ou indiretamente, em função da temperatura; realizar a medida sob um controle de temperatura.

Os métodos termoanalíticos tornam-se vantajosos, em relação aos métodos convencionais, porque apresentam uma maior precisão e sensibilidade, utilizam menor massa de amostra e os resultados são obtidos mais rapidamente (LESSA, 1998).

Visando desenvolver metodologias de análise química de combustíveis, validar procedimentos, levantar composição média dos combustíveis líquidos entre outros, Fonseca et al. (2003), iniciaram estudos no intuito de verificar o comportamento térmico da gasolina através de técnicas termoanalíticas (TG/DTG) e estudar a viabilidade de suas aplicações no acompanhamento da qualidade da gasolina e na verificação de adulterações com solventes de diversas naturezas. Esta associação mostrou que também é possível se utilizar a TG para quantificação e identificação das frações dos combustíveis.

2.3.1. Termogravimetria (TG)

Termogravimetria (TG) é a técnica na qual a mudança de massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada. Mede-se o peso de uma amostra em função da temperatura ou em função do tempo para uma temperatura fixa. Esta variação de peso é relacionada com as transformações que ocorrem na amostra e permite determinar quantitativamente os componentes principais do material bem como a sua estabilidade térmica (MATOS, 2000).

As mudanças de massa na amostra são medidas através de uma termobalança (microbalança eletrônica associada a um forno com temperatura controlada) e os resultados desta análise são fornecidos na forma de curvas, que contém informações a respeito da variação de massa.

Os fornos, de um modo geral, são capazes de operar até 1000-1200°C, existindo também fornos que podem operar até 1600-2400°C. As temperaturas do forno e da amostra são determinadas com auxílio de um par termoeletrico e o sensor deve estar localizado próximo da amostra. São geralmente constituídos de alumínio, platina, níquel, quartzo, tungstênio, grafite ou cobre (SANTOS, 2004).

A atmosfera que circunda a amostra pode ser controlada, possibilitando trabalhar com atmosfera estática ou dinâmica à pressão ambiente, sob pressão ou a vácuo. Os gases utilizados devem ser inertes (nitrogênio ou argônio) ou antioxidantes (oxigênio) (GAMLIN, 2002; KOK, 1996).

Os métodos termogravimétricos são classificados em dinâmico, isotérmico e quase-isotérmico, conforme se pode observar na Figura 2.2 abaixo.

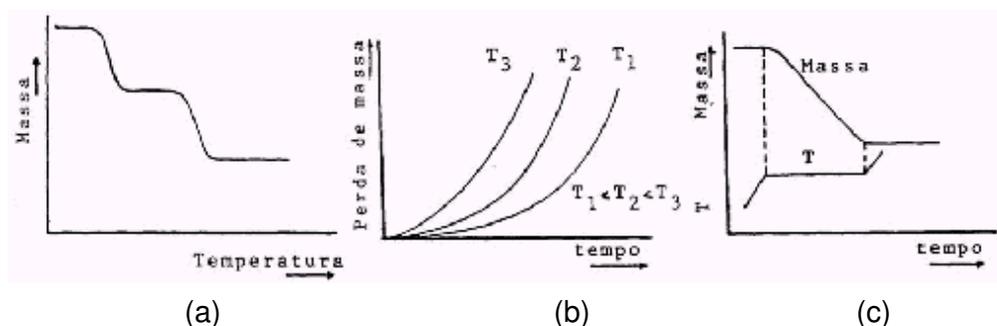


FIGURA 2.2. Curvas típicas dos principais métodos termogravimétricos: (a) dinâmico; (b) isotérmico e (c) quase isotérmico.

A termogravimetria derivada (DTG) é a primeira derivada da curva termogravimétrica, ou seja, a derivada da variação da massa em relação ao tempo ou temperatura. A curva DTG apresenta as informações de uma forma mais clara, sendo a área diretamente proporcional à variação de massa, levando a pronta determinação de temperatura do pico e indicando as temperaturas inicial e final do processo (GONÇALVES et al., 2003).

2.4. Estudo reológico

Segundo Heráclito "panta rhei", em grego significa "tudo flui". Desta forma, a palavra reologia sendo resultado da soma dos radicais rhêo e logos, significaria de forma mais imediata: a ciência do escoamento. Todavia, só há escoamento devido à ocorrência de deformação. Então poder-se-ia traduzir as palavras de Heráclito como "tudo se deforma" (NAVARRO, 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.

Viscosidade é definida como a resistência que um fluido oferece ao seu próprio movimento. Quanto menor for a sua viscosidade, maior será a sua capacidade de escoar (fluir). A SAE, Sociedade dos Engenheiros Automotivos, criou um critério de classificação que teve aceitação generalizada pelos fabricantes de veículos e de lubrificantes. Esta classificação é feita associando-se um número puro à viscosidade determinada em laboratório. Quanto maior o número, maior será a viscosidade (LUBRAX, 2005).

A classificação SAE divide os óleos lubrificantes em dois grupos:

1. Óleos de "grau de inverno" - óleos que possibilitem uma fácil e rápida movimentação, tanto do mecanismo quanto do próprio óleo, mesmo em condições de frio rigoroso ou na partida a frio do motor, e cuja viscosidade é medida a baixas temperaturas e tem a letra W (winter) acompanhando o número de classificação. Os testes para óleos de grau de inverno levam em consideração a resistência que o mesmo oferecerá na partida a frio do motor e a facilidade de bombeamento e circulação em baixas temperaturas;
2. Óleos de "grau de verão" - óleos que trabalhem em altas temperaturas, sem o rompimento de sua película lubrificante, pois quanto mais quente o óleo, menos viscoso ele se apresenta. Os óleos de grau de verão têm portanto sua viscosidade medida a altas temperaturas e não possuem a letra W (winter).
3. Os testes dos óleos de grau de verão verificam a operabilidade do lubrificante em altas temperaturas, ou seja, a sua capacidade de oferecer proteção em regimes extremos. Existem óleos que, ao mesmo tempo, atendem a estas duas exigências, é o caso dos óleos multiviscosos, cuja classificação reúne graus de óleos de inverno e de verão (LUBRAX, 2005).

Os fluidos reais, líquidos e gases, apresentam certa resistência ao escoamento ou deformação, resultante da viscosidade ou "viscosidade aparente" do material. Para os gases, a viscosidade está relacionada com a transferência de impulso devido à agitação molecular (DANTAS, 2004).

A viscosidade é uma das principais características físicas a serem caracterizadas nos óleos lubrificantes, uma vez que ela determina a capacidade de carregamento de carga, bem como características como fluidez e fluxo de calor (CARRETEIRO & MOURA, 1998).

Um ponto de fundamental importância é que os lubrificantes automotivos geralmente operam sob condições severas, com altas velocidades e a pressões elevadas. Exemplos dessas aplicações são mancais e pistões. Sob essas condições, a temperatura do lubrificante aumenta devido à fricção viscosa. Como a viscosidade da maior parte dos lubrificantes diminui com o aumento de temperatura, a vida útil desses equipamentos pode ser drasticamente reduzida (BERCEA, 1999; BAIR et al., 2001).

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).

Existem quatro tipos de comportamentos reológicos importantes: newtoniano, pseudoplástico, dilatante e tixotrópico (NAVARRO, 1997).

1. Fluídos newtonianos: são fluídos que possuem um comportamento ideal, ou seja, seus componentes não possuem qualquer interação entre si. Apresentam viscosidades constantes para taxa de cisalhamento variadas;
2. Fluídos pseudoplásticos: conhecidos também como fluídos não-newtonianos, são fluídos reais. A interação entre os componentes depende da velocidade de deformação causada por forças externas;
3. Fluidos dilatantes: fenômeno oposto a pseudoplasticidade. Expansão volumétrica sob cisalhamento (WHITE, 1990).
4. Fluídos tixotrópicos: são fluídos que apresentam um fenômeno caracterizado pela diminuição da viscosidade do fluído com o tempo de aplicação de uma taxa de deformação.

2.5. Espectroscopia na região do infravermelho

A Espectroscopia no Infravermelho é, inquestionavelmente, no universo das modernas técnicas instrumentais atualmente utilizadas em Química, uma das mais importantes. Sendo técnica já bem estabelecida, serve tanto à realização de trabalhos de rotina – controle de qualidade -, quanto à elucidação

de estruturas moleculares razoavelmente complexas. O status de que hoje desfruta, por certo, prende-se ao fato de, desde o início, ter apontado para a grande potencialidade de associação entre os espectros obtidos através dela com as estruturas, bem como à presença de determinados grupos funcionais nos compostos. Vale lembrar que um dos primeiros equipamentos deste gênero foi construído nos laboratórios da Companhia Shell, exatamente para a caracterização de frações de petróleo (STINE, 1945).

A espectroscopia no infravermelho mede a transição entre estados vibracionais que ocorrem quando uma molécula absorve energia na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Os diferentes grupos funcionais e os seus tipos de ligações têm frequências e intensidades de absorção distintas no infravermelho (GUARIEIRO, 2005).

A radiação infravermelha média possui energia suficiente para excitar vibrações moleculares a níveis de energia mais altos. O comprimento de onda dos feixes de absorção infravermelha é típico de enlances químicos específicos, e a maior utilidade da espectroscopia infravermelha encontram-se na identificação de moléculas orgânicas e organometálicas.

Na espectroscopia de infravermelho há uma proporcionalidade direta entre a quantidade de radiação absorvida em comprimentos de onda específicos e a concentração da amostra. Isso permite a utilização dessa técnica espectroscópica como método quantitativo. Para isso, é necessário possuir valores de referência ou, ainda melhor, uma relação entre absorbâncias registradas experimentalmente para uma série de soluções conhecidas, o que equivale, na prática, à construção de curvas de calibração (GUARIEIRO, 2005).

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 (BORIN e POPPI, 2004). 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 (PAVIA et al., 1997; SILVERSTEIN & WEBSTER., 2000).

2.6. Ressonância magnética nuclear de ^1H (RMN - ^1H)

A espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN) é basicamente outra forma de espectrometria de absorção, semelhante à espectrometria de infravermelho ou de ultravioleta. Sob condições apropriadas em um campo magnético, uma amostra pode sofrer radiação eletromagnética na região de radiofrequência (rf) em uma frequência governada pelas características estruturais da amostra. A absorção é função de determinados núcleos da molécula. Um espectro de RMN é um registro gráfico das frequências dos picos de absorção contra suas intensidades (SILVERSTEIN, 1997).

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear é provavelmente o método espectroscópico mais importante e informativo. Esta técnica fornece dados detalhados sobre como os átomos de carbono e hidrogênio estão ligados, resultando em um verdadeiro “mapa” da estrutura e organização desses átomos em uma molécula (NOBREGA, 2002).

Óleos lubrificantes podem ser caracterizados por RMN ^1H ou ^{13}C . A técnica de RMN ^{13}C é mais utilizada para moléculas de massa molar relativamente elevadas (proteínas, polímeros). Isto por que no espectro de RMN ^1H o tipo de molécula apresenta vários picos sobrepostos o que dificulta a sua caracterização. No RMN de ^{13}C estes picos são mais bem diferenciados, o deslocamento químico ocorre em faixa maior e o acoplamento químico pode ser isolado, gerando espectros mais simples.

A ressonância magnética nuclear tem sido muito utilizada como ferramenta para caracterização de sistemas complexos como os derivados do petróleo (ARTOK et al., 1999 & GOLÇALVES, 2002), fornecendo informações relevantes sobre a estrutura desses sistemas. No presente estudo, a ressonância magnética de ^1H forneceu informações relevantes sobre a degradação dos óleos lubrificantes.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras de dois tipos de óleos lubrificantes automotivos, produzidos por indústrias brasileiras, foram adquiridas no comércio local. Esses óleos são destinados à aplicação em motores a gasolina, álcool, gás natural e diesel, suas características estão apresentadas na Tabela 3.1 e as informações técnicas dos produtos estão nos anexos A e B, respectivamente.

Partículas metálicas provenientes de motores automotivos, mais especificamente do virabrequim e cabeçote, foram adquiridas na Retífica Real, localizada na Rua Siqueira Campos 599, Centro, Campina Grande, PB. Essas partículas metálicas foram lavadas, secas, pulverizadas e passadas em peneira ABNT de malha #200 (0,074 milímetros) e caracterizadas por EDX. Pequenas quantidades (10ppm) destas partículas foram adicionadas aos óleos a serem envelhecidos termicamente e sua influência na degradação térmica dos óleos foi monitorada através das técnicas descritas adiante.

Tabela 3.1. Características dos óleos lubrificantes.

Lubrificantes	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 5W 40
Mineral	Parafínica	Antioxidante, anticorrosivo, detergente/dispersante, inibidores de ferrugem e espuma, melhorador do índice de viscosidade	API CG-4/ SJ SAE 15W 40

3.1. Envelhecimento térmico

Os estudos sobre o envelhecimento térmico (degradação térmica) foram conduzidos a uma temperatura de 210°C. O sistema de envelhecimento consistia de um balão de três bocas, condensador e barra magnética. O balão era aquecido por manta aquecedora com controle de temperatura e o sistema apoiado sobre um agitador magnético para garantir a homogeneização da

temperatura do óleo. A montagem do aparato experimental é ilustrada na Figura 3.1. Amostras foram coletadas em diferentes tempos de exposição térmica (0 – 1148h do óleo sintético; 0 – 1450h do óleo mineral) totalizando 117 amostras (48 amostras do óleo sintético + 69 amostras do óleo mineral), resfriadas bruscamente por imersão do frasco coletor em banho frio e posteriormente analisadas pelas várias técnicas descritas adiante. Os ensaios de degradação térmica foram conduzidos em amostras dos óleos sintético e mineral, puros e com 10ppm partículas metálicas, passantes em peneira de malha #200, oriundas do virabrequim e cabeçote, respectivamente.



Figura 3.1. Visão do sistema experimental.

3.2. Caracterização das partículas metálicas adicionadas aos óleos

As partículas metálicas foram caracterizadas através das técnicas de energia dispersiva de raios-X (EDX) e microscopia eletrônica de varredura, no laboratório de Raios-X do Departamento de Física da UFC em equipamento Philips, modelo LX-30.

3.3. Caracterização dos óleos lubrificantes

Os óleos lubrificantes virgens e degradados na presença ou na ausência de partículas metálicas foram caracterizados pelas técnicas descritas a seguir. Todas as análises, exceto pelos ensaios de RMN ^1H , TG, EDX e MEV foram realizadas em equipamentos disponíveis nos laboratórios da UAEMa/UFCG. Os ensaios de RMN foram conduzidos no laboratório de RMN do IMA na UFRJ, as análises TG foram realizadas no CT-Gás (RN), a EDX e a MEV foram realizados no Laboratório de Raios-X do Departamento de Física da UFC.

3.3.1. Densidade

As medidas de densidade dos óleos lubrificantes não degradados e degradados foram realizadas em aparelho portátil da marca Anton Paar, modelo DMA 35n.

3.3.2. Estudo reológico

O estudo reológico das amostras dos óleos lubrificantes virgens e degradados foi realizado na temperatura ambiente, em viscosímetro de Brookfield, modelo RVT. O estudo foi conduzido com um adaptador para amostras pequenas com os spindles 1, 2 e 3.

Os parâmetros reológicos foram obtidos da seguinte forma:

- I. Tensão de Cisalhamento (τ): a tensão de cisalhamento em Pascal é obtida multiplicando o valor da leitura (L_i) pelo fator correspondente ao spindle (K_c) utilizado (SANTOS et al., 2004). Sendo K_c o fator da taxa de deformação (s^{-1}) e L_i a leitura do viscosímetro. A Tabela 3 abaixo mostra quais os fatores de conversão correspondente a cada spindle utilizado pelo viscosímetro Brookfield modelo RVT (MITSCHKA, 1982).

Tabela 3.2. Fatores de conversão para o viscosímetro Brookfield modelo RVT.

Spindle		1	2	3
Kc		0,035	0,119	0,279
0,2	kt	0,967	0,875	0,882
0,4		0,576	0,535	0,53
n = 0,6		0,449	0,404	0,392
0,8		0,387	0,334	0,317
1		0,351	0,291	0,27

- II. Índice de Potência (n): é determinado com os valores das leituras obtidas no viscosímetro (L_i) e das velocidades do ensaio (V_i). Para isso é realizada uma regressão linear do tipo $y = a.x + b$, com as coordenadas acima mencionadas, na forma ($\log L_i, \log V_i$). Se o resultado obtido for uma reta, o índice de potência será o coeficiente “a” de regressão linear. Se a relação não for linear, o valor de “n” é obtido através da equação abaixo.

$$n_i = \log (K_c L_i) / \log V_i ,$$

onde V_i é a velocidade de teste em rpm (rotação por minuto).

- III. Taxa de Deformação (γ): o valor é determinado multiplicando-se o fator K_t pela velocidade de teste aplicada (V_i) (MITSCHKA, 1982), sendo γ a taxa de deformação em s^{-1} , K_t o fator de cisalhamento em Pa e V_i velocidade de teste em rpm. Para cada valor do par (n, K_c) existe um valor correspondente para K_t , conforme a tabela 3.2.

3.3.3. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho, na região espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , foi realizada no equipamento da marca AVATAR TM 360 FT-IR ESP, em pastilhas de KBr contendo uma pequena quantidade de amostra.

3.3.4. Espectroscopia vibracional de absorção na região do UV-Visível

As análises no UV-visível foram realizadas em CARY 50 BIO, marca VARIAN, operando com lâmpada de tungstênio, que abrange a região de 800 a 150 nm. O solvente utilizado na diluição das amostras foi n-hexano.

3.3.5. Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN – ¹H)

As análises foram realizadas em um espectrômetro Varian Mercury 300 com frequência de observação de hidrogênio 300MHz.

As condições de análise foram: a) frequência do núcleo observado: 300MHz; b) janela espectral de observação: 4500Hz; c) tempo de aquisição do FID (decaimento livre de indução): 3,6 s; d) intervalo entre os pulsos de 90°: 1s; e) número de acúmulos: 16.

As amostras de óleos lubrificantes foram solubilizadas em clorofórmio deuterado, colocadas em tubo de RMN de 5mm e inseridas numa sonda universal de 5mm. As análises foram realizadas a 30° C.

3.3.6. Análises Termogravimétricas

A caracterização termogravimétrica dos óleos lubrificantes (sintético e mineral) foi realizada em equipamento de análise térmica Shimadzu 51HA operando com cadinho de platina e razão de aquecimento de 10°C/min, na faixa de temperatura de 30 a 900°C. Utilizou-se uma atmosfera dinâmica de ar, com uma vazão de 50mL/min.

3.4. Metodologia

Óleos lubrificantes sintéticos e minerais foram envelhecidos termicamente. Diferentes óleos, com e sem a adição de partículas metálicas finamente divididas foram mantidos em temperatura constante (210°C) por tempos de até 1148h (47,83dias) para o óleo sintético e 1450h (60,42dias) para o óleo mineral, respectivamente. Amostras foram retiradas em tempos variados e caracterizadas.

As partículas metálicas provenientes do motor do carro (que compreendem: virabrequim e cabeçote) foram moídas, classificadas quanto à sua granulometria, e caracterizadas por EDX. Partículas metálicas passantes em peneira de malha #200 (0,074 mm) e retidas em malha #300 (0,111 mm) foram utilizadas para catalisar a degradação térmica dos óleos lubrificantes.

Óleos virgens e termicamente envelhecidos foram caracterizados através de medidas reológicas (em diferentes taxas de cisalhamento); FTIR; UV-visível; RMN; TG; densidade e alterações de cor.

O fluxograma da Figura 3.2 ilustra a metodologia a ser utilizada neste trabalho.

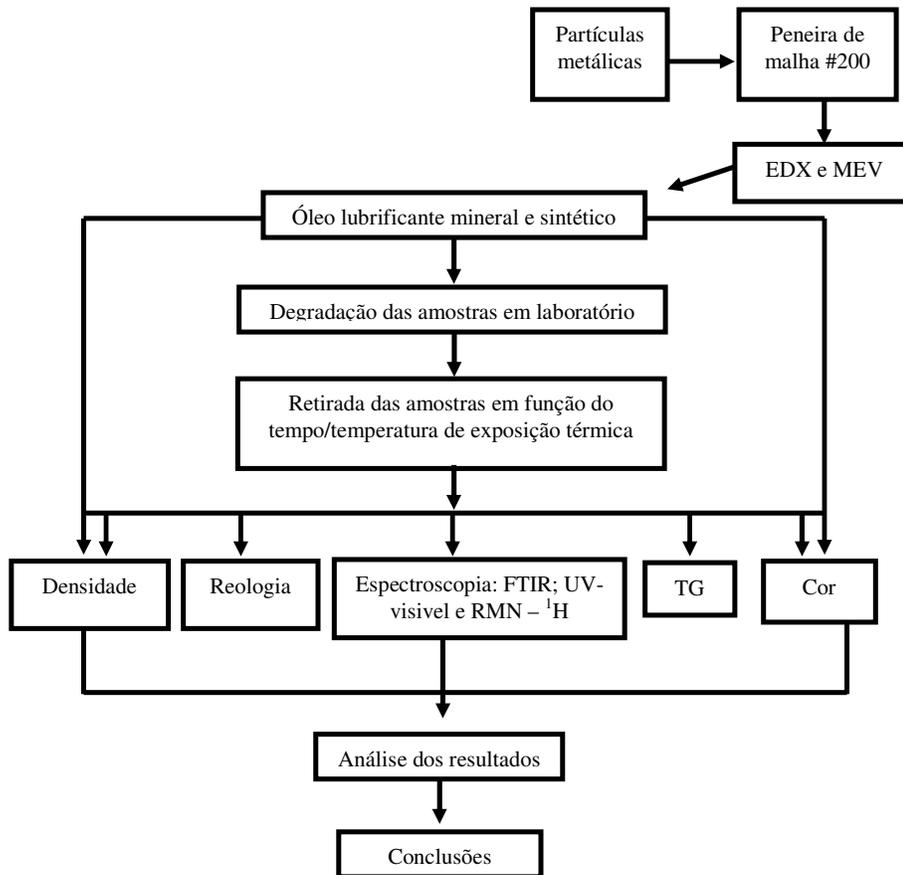


Figura 3.2. Fluxograma proposto para a metodologia deste trabalho.

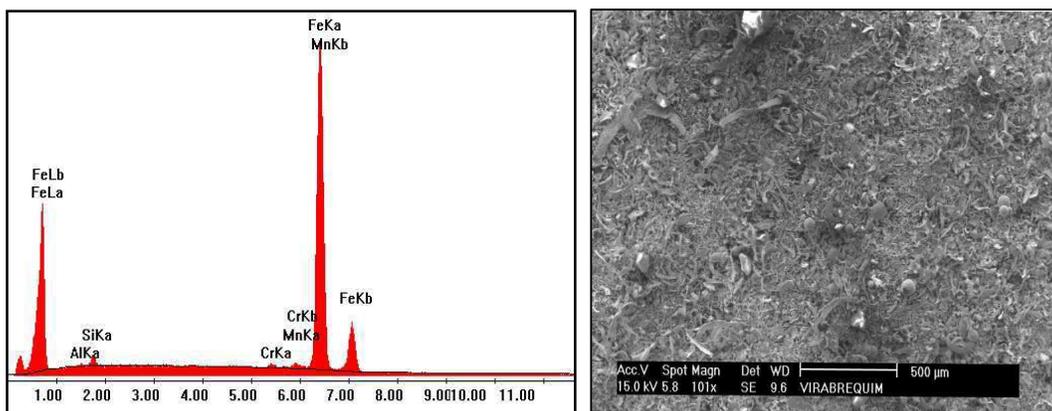
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados referem-se ao estudo do envelhecimento térmico e oxidativo dos óleos sintético e mineral. Os dados obtidos são os relativos à exposição térmica dos óleos lubrificantes: sintético API SL/CF SAE 5W40 e mineral API CG-4/SJ SAE 15W40, respectivamente, envelhecidos a 210°C, com e sem adição de partículas metálicas provenientes do virabrequim e cabeçote de motor automotivo. Amostras foram coletadas em intervalos de tempo pré-determinados e sua degradação monitorada por alterações de cor, ensaios reológicos, medidas de densidade, por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e na região do Ultravioleta-vísivel (UV-visível), por termogravimétrica (TG) e por ressonância magnética nuclear de próton (RMN – ^1H).

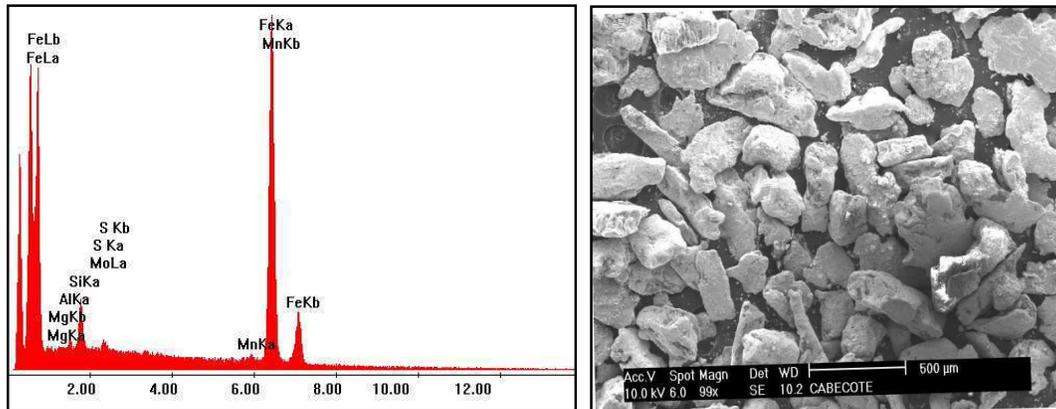
4.1. Energia dispersiva de raios-x e Microscopia eletrônica de varredura

A energia dispersiva de raios-x e a microscopia eletrônica de varredura foram realizadas com o objeto de caracterizar as partículas metálicas provenientes do virabrequim e cabeçote motores automotivos. A energia dispersiva de raios-x fornece a composição química dos metais e a microscopia eletrônica de varredura mostra a superfície de cada metal.

Os resultados dessas análises são apresentados na Figura 4.1.



(a)



(b)

Figura 4.1. EDX e MEV das partículas metálicas. (a) virabrequim e (b) cabeçote.

Os dados apresentados na Figura 4.1 (a) mostram que o metal do virabrequim é composto pelos seguintes elementos químicos: ferro, manganês, cromo, silício e alumínio, sendo 97%, em peso da amostra composta por ferro*.

A Figura 4.1 (b) mostra que a composição do metal utilizado no cabeçote é um pouco distinta, uma vez que é composta por: ferro, manganês, enxofre, molibdênio, silício, alumínio e magnésio. Neste caso, o ferro representa 94%, em peso, da amostra*.

As micrografias indicam que, apesar de ambos os metais terem sido finamente triturados e de ambos terem sido peneirados em peneira de malha #200, a morfologia da amostra do virabrequim parece ser mais fibrosa e fina do que a amostra do cabeçote, que se apresenta granular. Esta análise indica que a área superficial apresentada pelas partículas provenientes do virabrequim é maior do que as do cabeçote.

4.2. Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada Fourier (FTIR), permite acompanhar a evolução de compostos formados durante a degradação térmica e oxidativa do óleo lubrificante sintético e mineral.

* Os dados encontram-se no Anexo C.

Durante o processo de degradação térmica, os constituintes dos óleos lubrificantes reagem com o oxigênio presente no ar, produzindo inúmeros compostos, alterando características químicas e físicas do produto e, por conseguinte, o seu desempenho durante o uso (SANTOS, 2004).

Os efeitos do tempo de envelhecimento térmico nas estruturas dos óleos lubrificantes, sintético e mineral, são ilustrados através de espectros de FTIR apresentados nas Figuras 4.2 (a) (b), respectivamente. Neste caso não houve a adição de partículas metálicas.

Percebe-se a alteração de algumas bandas características para ambas as amostras da Figura 4.2 (a) e (b), em torno de 2980cm^{-1} e 2830cm^{-1} o que indica alterações 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.

Para ambas as amostras da Figura 4.2 (a) e (b), o surgimento de bandas relativas à vibração da carbonila ($\text{C}=\text{O}$) em torno de 1620cm^{-1} e 1710cm^{-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. Essas alterações iniciaram em 108h na Figura 4.2 (a) e 450h na Figura 4.2 (b), respectivamente.

Na Figura 4.2 (a) e (b) observam-se bandas fracas entre 1000 e 800cm^{-1} associadas a ligações $\text{C}-\text{C}$, e usualmente são sobrepostas por bandas largas do grupo OH de dímeros de ácidos carboxílicos a 950cm^{-1} (PAVIA et al., 1997).

Pode-se observar que as amostras da Figura 4.2 (a) e (b) não degradadas e degradadas apresentaram espectros semelhantes, com surgimento do pico de carbonila ($\text{C}=\text{O}$) e uma banda larga do grupo OH característico de ácido carboxílico, bem como a intensificação do pico de carbonila nos tempos máximos de degradação (1148 e 1450h, respectivamente) investigada. Os resultados indicam que a degradação dos óleos lubrificantes (sintético e mineral) ocorre por reação de oxidação, confirmando os resultados de Azevedo (2005) que estudou a degradação de óleos lubrificantes (sintético e mineral) automotivo degradado no motor, e observou que a 15000km e 7500km de uso ocorre à degradação do óleo sintético e mineral, respectivamente, devido a reações de oxidação.

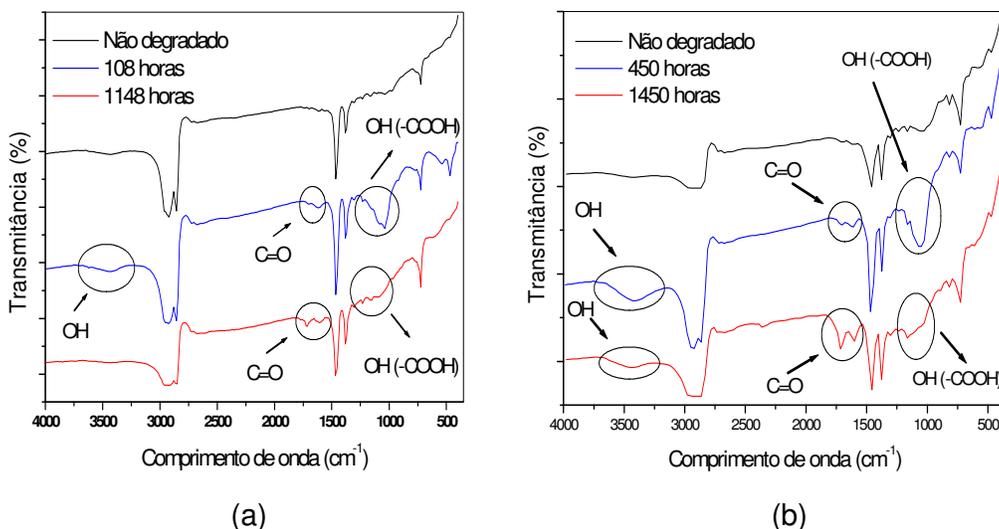


Figura 4.2. FTIR dos óleos lubrificantes virgens e degradados sem adição de partícula metálica a 210°C. (a) óleo sintético e (b) óleo mineral.

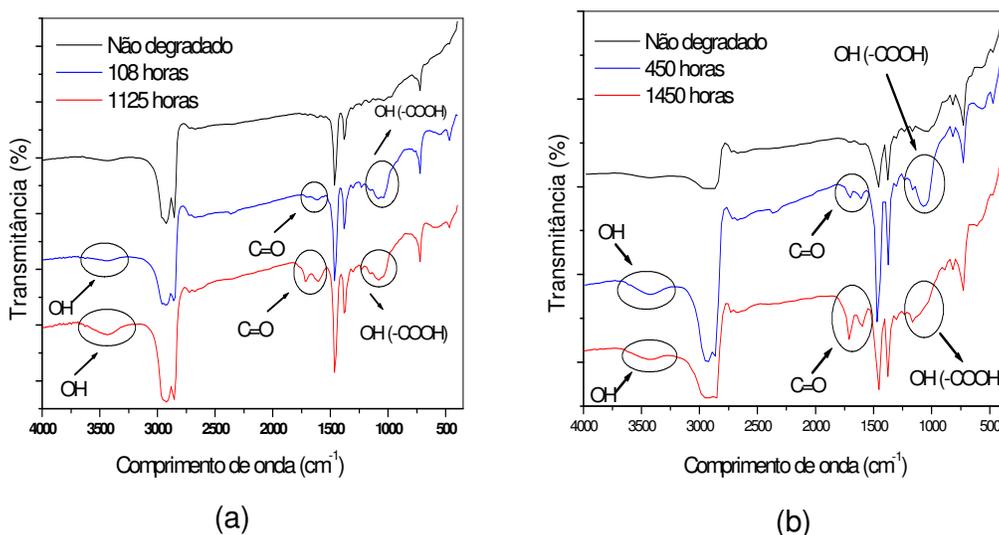


Figura 4.3. FTIR dos óleos lubrificantes virgens e degradados com adição da partícula metálica virabrequim a 210°C. (a) óleo sintético e (b) óleo mineral.

Os espectros de FTIR apresentados na Figura 4.3 ilustram os efeitos da adição de partículas metálicas provenientes do virabrequim na degradação térmica dos óleos lubrificantes, sintético e mineral.

Observa-se que houve um aparecimento de bandas de hidroxila (OH) entre 3600 e 3300 cm^{-1} , de picos de carbonila (C=O) entre 1620 e 1710 cm^{-1} e em 950 cm^{-1} uma banda larga relativa à vibração do OH de ácido carboxílico (-COOH). O surgimento destes picos mostra que houve degradação por reações e oxidação. No entanto, na Figura 4.3 (a) estes picos surgem após 130h de

envelhecimento a 210°C e ficam mais intensos no tempo máximo de degradação (1125h). Na Figura 7 (b) (óleo mineral) estes surgem após 450h de exposição térmica e também ficam mais intensos no óleo degradado (1450h). Estes comportamentos são similares aos apresentados nas Figuras 4.2 (a) e (b), relativos à degradação dos óleos degradados na ausência das partículas metálicas do virabrequim. Os dados obtidos indicam que, neste caso, a degradação também é termo-oxidativa, e que, a adição das partículas metálicas parece acelerar o processo degradativo, isto é observado na Figura 4.3 (a) que se degradou mais rápido com o virabrequim (1125h) comparado ao da Figura 4.2 (a) degradado sem a adição da partícula metálica (1148h), contudo esse efeito catalítico para o óleo mineral (Figura 4.3 (b)) não foi possível de ser observado.

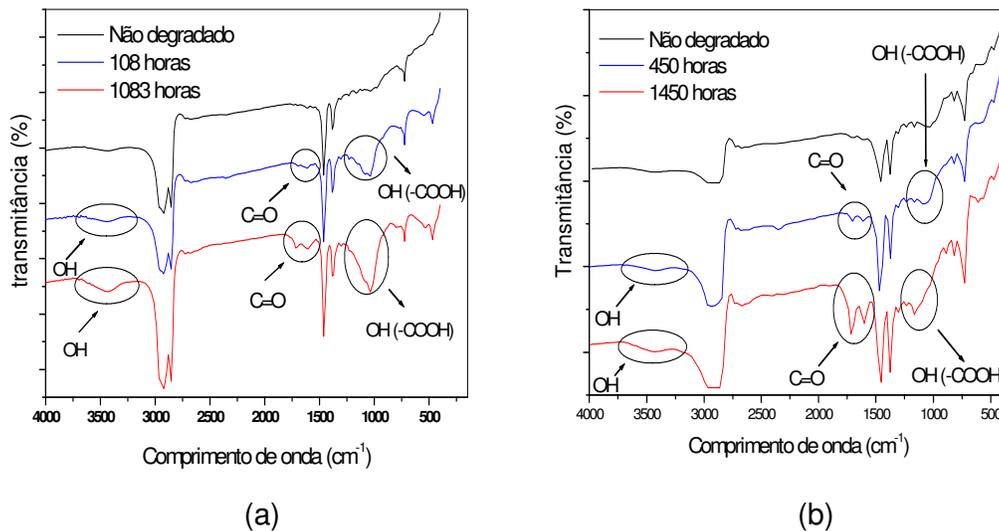


Figura 4.4. FTIR dos óleos lubrificantes virgens e degradados com adição da partícula metálica cabeçote a 210°C. (a) óleo sintético e (b) óleo mineral.

Tal como observado anteriormente (Figuras 4.2 e 4.3) percebe-se que nos espectros apresentados na Figura 4.4, surgem os mesmos picos relacionados a reações de oxidação durante o envelhecimento térmico, e que na Figura 4.4 (a) ficou evidenciado que a adição da partícula metálica oriunda do cabeçote do motor acelera a degradação deste óleo sintético, pois o mesmo se degradou em 1083h, comparado ao degradado sem a adição de partículas metálicas (Figura 4.2 (a)) que foi em 1145h. Portanto, os espectros de FTIR mostram que os óleos lubrificantes (sintético e mineral) apresentam alterações

semelhantes durante o processo de degradação termo-oxidativa, indicando que formam os mesmos tipos de compostos de degradação.

4.3. Espectroscopia na região do ultravioleta visível

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).

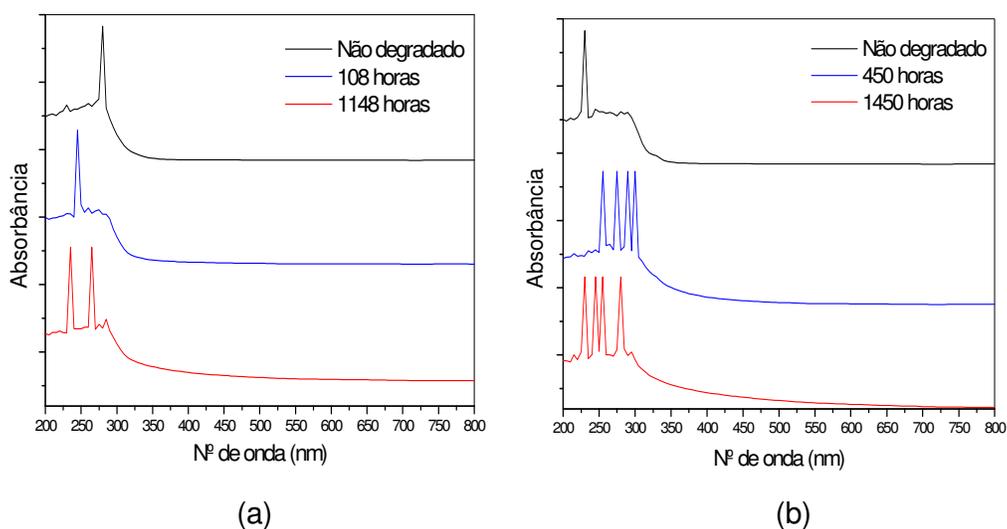


Figura 4.5. UV-visível dos óleos lubrificantes virgens e degradados sem adição da partícula metálica a 210°C. (a) óleo sintético e (b) óleo mineral.

Na Figura 4.5 estão apresentados os espectros de ultravioleta dos óleos lubrificantes (sintético e mineral) não degradado e degradado a 210 °C, sem a adição de partícula metálica, nos mesmos tempos de exposição térmica mostrados nos espectros de FTIR. Para a Figura 4.5 (a) percebe-se que até as primeiras 108h de envelhecimento, houve um deslocamento dos picos, o que é atribuído ao início da formação de grupos carbonila mostrados no FTIR e, no degradado (1148h) o surgimento de mais um pico que relaciona grupos carbonila saturados. Segundo Silverstein (2000) esses compostos produzem

três bandas de absorção, duas das quais são observadas na região do ultravioleta próximo (270-300nm). A Figura 4.5 (b) mostra o espectro do óleo mineral, percebe-se inicialmente que dois picos em torno de 270-300nm até as primeiras 450h de envelhecimento térmico são devido à formação de grupos carbonílicos (mostrado no degradado (1148h) do óleo sintético) e 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 (1450h) 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.

Na Figura 4.6 encontram-se os espectros no ultravioleta dos óleos lubrificantes (sintético e mineral) não degradado e degradado a 210 °C, com adição da partícula metálica do virabrequim nos mesmos tempos de exposição térmica mostrados nos espectros de FTIR. Esses espectros mostram comportamento semelhante com os degradados sem a partícula metálica (Figura 4.5). Para Figura 4.6 (a) observa-se que ocorreu mesmo comportamento da Figura 4.5 (a) com um acréscimo das bandas (1125h, degradado) em torno de 250nm (atribuído a dienos conjugados de cadeia aberta) e 260nm (proveniente de alcenos conjugados). Na Figura 4.6 (b) é mostrado um comportamento semelhante com os degradados sem a partícula metálica (Figura 4.5 (b)) com a ausência da banda em 270nm e na temperatura máxima de degradação de 1450h (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.

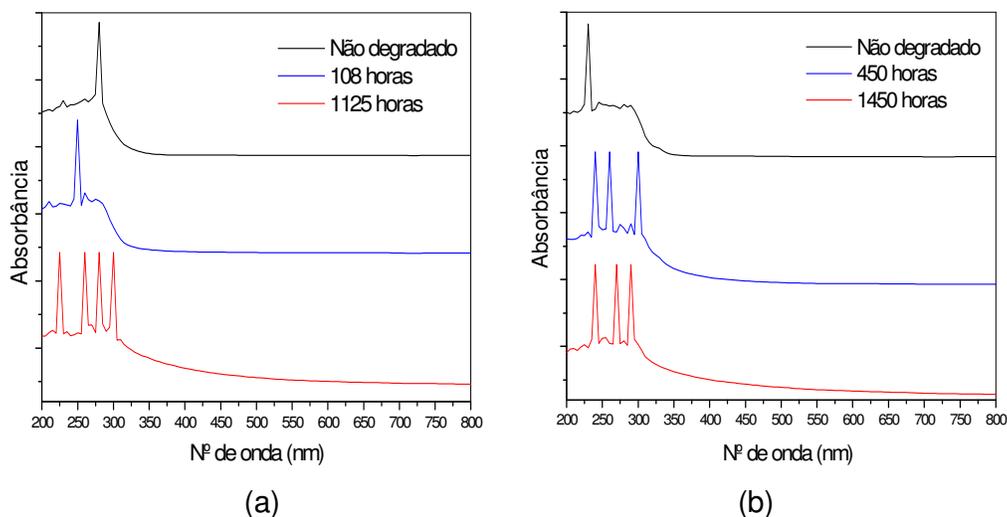


Figura 4.6. UV-visível dos óleos lubrificantes virgens e degradados com adição da partícula metálica virabrequim a 210°C. (a) óleo sintético e (b) óleo mineral.

A Figura 4.7 do espectro de ultravioleta dos óleos lubrificantes (sintético e mineral) não degradado e degradado com a partícula metálica cabeçote a 210°C foi bem semelhante aos outros espectros das Figuras 4.5 e 4.6, tendo uma mudança na temperatura de degradação (1083h) da Figura 4.7 (a), devido simplesmente ao deslocamento das bandas absorvidas, atribuídas à formação de compostos carbonilados saturados, citados anteriormente.

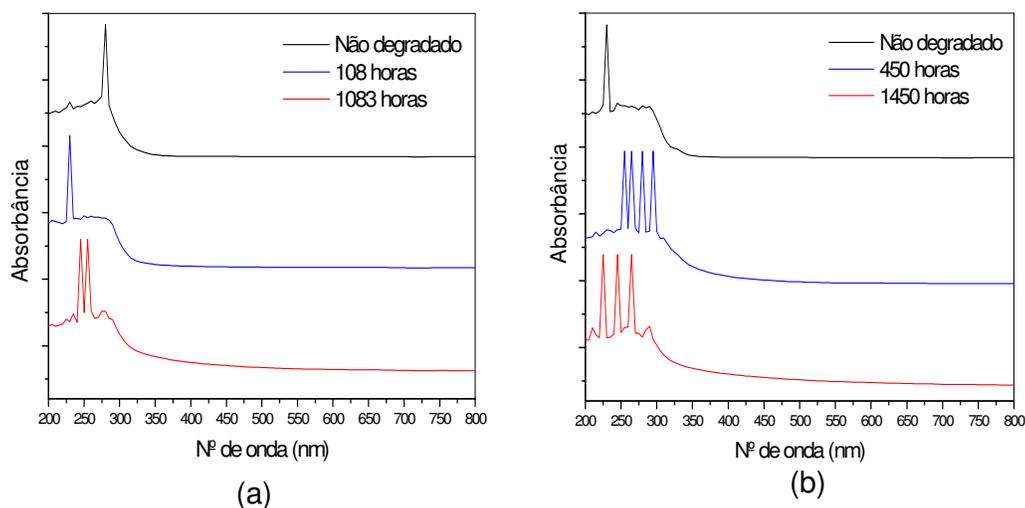


Figura 4.7. UV-visível dos óleos lubrificantes virgens e degradados com adição da partícula metálica cabeçote a 210°C. (a) óleo sintético e (b) óleo mineral.

A espectroscopia na região do ultravioleta confirma o que foi observado nos espectros de FTIR. As amostras de óleos lubrificantes sintéticos submetidas ao envelhecimento térmico, contendo ou não partículas metálicas, se degradam formando os mesmo tipos de produtos de degradação, provenientes de reações de oxidação. As diferentes partículas metálicas exercem um efeito catalítico na degradação termo-oxidativa, acelerando o processo de degradação desses óleos lubrificantes (sintético e mineral).

4.4. Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN – ^1H)

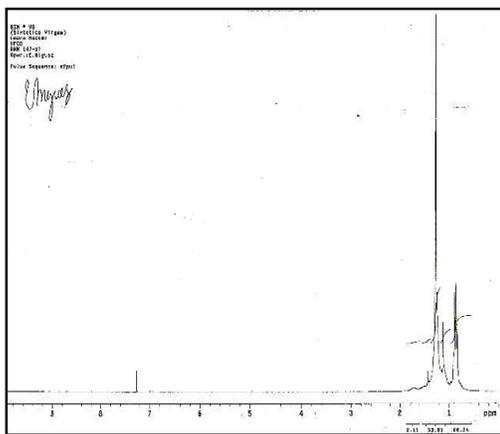
Os óleos lubrificantes comerciais são constituídos por uma mistura complexa de hidrocarbonetos e aditivos, de modo que sua estrutura não pode ser analisada em sua totalidade por RMN. O objetivo da análise foi o de avaliar qualitativamente as alterações estruturais decorrentes da degradação térmica.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de próton (RMN – ^1H) para o óleo lubrificante sintético em seu estado virgem e degradado termicamente com e sem adição das partículas metálicas do virabrequim e cabeçote, estão ilustrados na Figura 4.8. Todos os espectros, em seu tamanho original, encontram-se no Anexo D.

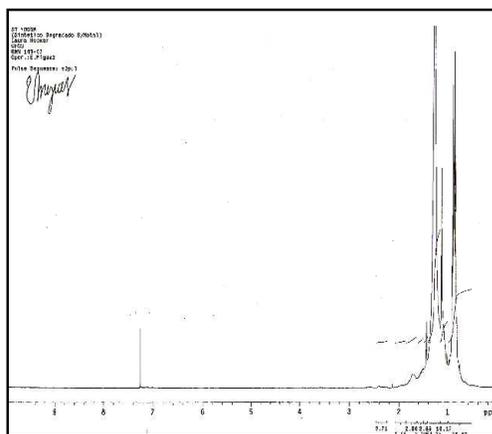
Essencialmente, os espectros de RMN mostraram sinais em duas regiões – uma alifática com sinais de intensidade que variam de 0,8ppm até 2ppm – referentes aos prótons de $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}$ em n-, iso- e cicloparafinas, além de que pequenos picos no intervalo de 0,5 a 1,0ppm que mostram a ressonância dos prótons do grupo metil de n- parafinas e isoparafinas (SILVERSTEIN, 2000). Em torno de 7,2ppm tem-se um sinal que normalmente é associado à região aromática do espectro. Porém, nesta mesma região são observados picos de hidrogênios associados a moléculas de ésteres, ácidos e cetonas alifáticas conjugadas. Considerando que nos espectros de FTIR dos óleos analisados não houve formação de picos relativos a anéis aromáticos, estes foram atribuídos à formação de cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos conjugados (NALDU et al., 1984).

Na Figura 4.8 estão ilustrados os espectros de RMN para o óleo sintético virgem (a) e degradado termicamente na ausência (b) e na presença de partículas metálicas oriundas do virabrequim (c) e cabeçote (d) de motores

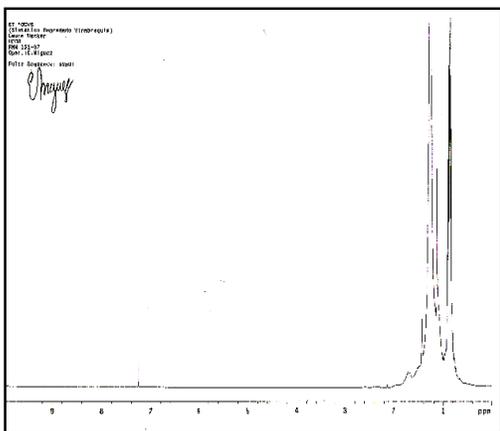
automotivos. Os espectros indicam que o óleo lubrificante sintético virgem possui pequenas alterações nos grupos carbonilados cuja concentração foi pouco alterada pela degradação, independente da adição de partículas metálicas. Foram observadas alterações nas proporções relativas dos sinais atribuídos a grupos CH_3 , CH_2 e CH nas regiões alifáticas (0,8 até 2ppm), que indicam que durante a degradação térmica do óleo sintético houve formação de grupos conjugados e cisão de cadeia, com um mínimo de formação de compostos carbonilados (confirmando os resultados vistos nos espectros de FTIR e UV-visível), onde os ésteres (formadores dos lubrificantes sintéticos), ao reagir com o oxigênio do ar fornecido durante a degradação, perdem o CH_2 terminal levando à formação de compostos carbonilados (SANTOS, 2004).



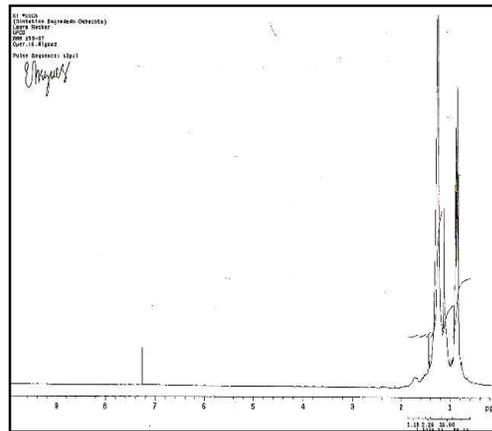
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.8. RMN de ^1H do óleo sintético virgem e degradado com e sem adição de partículas metálicas. (a) virgem; (b) degradado sem metal; (c) degradado na presença de partículas do virabrequim e (d) degradado na presença de partículas do cabeçote.

A Figura 4.9 mostra os espectros de RMN – ^1H para o óleo lubrificante mineral em seu estado virgem (a) e degradado termicamente na ausência (b) e na presença de partículas metálicas do virabrequim (c) e cabeçote (d), respectivamente.

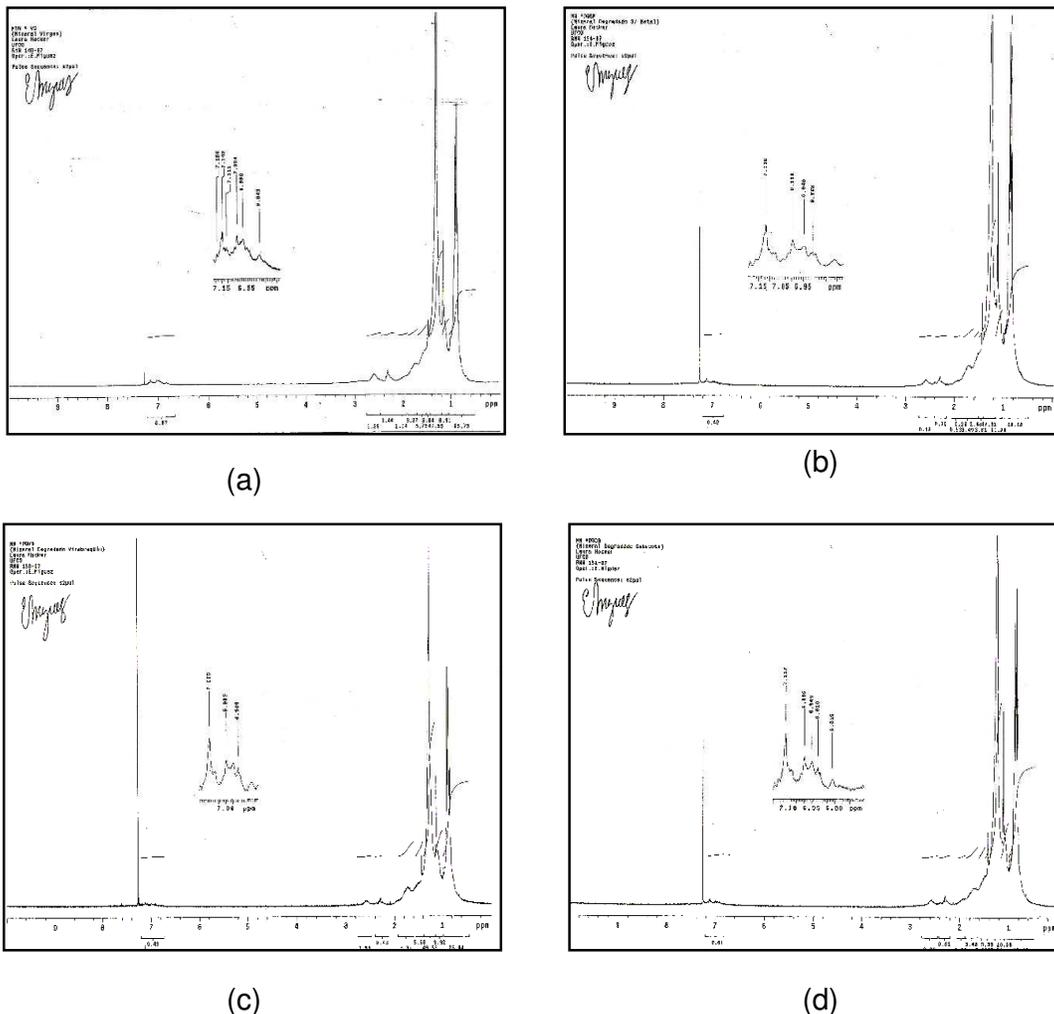


Figura 4.9. RMN de ^1H do óleo mineral virgem e degradado com e sem adição de partículas metálicas. (a) virgem; (b) sem metal; (c) virabrequim e (d) cabeçote.

Esses espectros indicam que o envelhecimento térmico do óleo mineral provoca alterações estruturais. Nota-se, além das alterações na região alifática (0,8 – 2ppm), uma alteração significativa na região de grupos carbonilados (~7 ppm) do espectro com o tempo de exposição térmica (SHARMA & STIPANOVIC, 2003). Os espectros indicam que o envelhecimento térmico na

presença de partículas metálicas leva à formação de maior quantidade de compostos carbonilados e que a concentração destes grupos é significativamente mais acentuada quando o óleo foi envelhecido na presença de partículas metálicas oriundas do virabrequim.

De modo geral, os dados de RMN indicam que a degradação dos óleos lubrificantes (sintético e mineral) é dada pela oxidação levando a formação de compostos carbonilados (confirmados pelos espectros de FTIR e UV-visível), independente da adição de partículas metálicas, a estrutura química do óleo sintético foi menos afetada pela degradação térmica e oxidativa do que a do óleo mineral, o que parece ser confirmado pelos dados de densidade apresentados na Tabela 4.2. Este comportamento era esperado já que indicase que a troca de óleos sintéticos seja efetuada em quilometragens de uso bem superiores às dos óleos minerais.

4.5. Coloração

A observação visual da cor é um parâmetro importante de se analisar no estudo de envelhecimento de óleos lubrificantes. Os óleos lubrificantes (sintético e mineral) foram degradados 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 dos óleos lubrificantes terem sido alteradas 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 4.10, mostrada abaixo, relaciona as cores de cada óleo envelhecido. Os dados de coloração também indicam que a adição de partículas metálicas aos óleos (sintético e mineral) acelera a degradação sofrida, já que cores mais escura são observadas em tempos mais curtos de exposição térmica.



Figura 4.10. Visão das amostras degradadas em função do tempo/temperatura de exposição térmica a 210°C.

4.6. Densidade

Os resultados relativos à influência da adição de partículas metálicas e do tempo de exposição térmica a 210°C na densidade dos óleos lubrificantes (sintético e mineral) estão apresentados nas Tabelas 4.1 e 4.2, respectivamente e ilustrados nas Figuras 4.11.

A densidade não indica se o óleo lubrificante deve ou não permanecer em serviço, mas fornece uma medida indireta sobre a viscosidade do sistema e pode ser utilizada para indicar possíveis contaminações com outros produtos. Em princípio, quanto maior a densidade, mais viscoso será o material. No que se refere à contaminação por outras substâncias, aumentos na densidade de óleos lubrificantes são indicativos da presença de insolúveis, água, contaminação com produtos de maior densidade ou de produtos oxidados. Uma redução na densidade é tida como indicativa da contaminação com produto de menor densidade e/ou combustível (SANTOS, 2004). No presente estudo, as contaminações possíveis são: a presença de insolúveis e produtos de oxidação.

Tabela 4.1. Influência da adição de partículas metálicas e do tempo de exposição térmica na densidade do óleo sintético.

Óleo Sintético	Densidade (g/cm ³)	Diferença (%)
Não degradado	0,8490	-0,42
Sem metal degradado a 210°/30h	0,8454	
Não degradado	0,8490	-0,28
Virab.GM degradado a 210°/30h	0,8466	
Não degradado	0,8490	0,09
Cab.MERC degradado a 210°/30h	0,8498	
Não degradado	0,8490	-0,44
Sem metal degradado a 210°/130h	0,8453	
Não degradado	0,8490	-0,24
Virab.GM degradado a 210°/130h	0,8470	
Não degradado	0,8490	-0,19
Cab.MERC degradado a 210°/130h	0,8474	
Não degradado	0,8490	0,14
Sem metal degradado a 210°/951h	0,8502	
Não degradado	0,8490	0,53
Virab.GM degradado a 210°/951h	0,8535	
Não degradado	0,8490	0,60
Cab.MERC degradado a 210°/951h	0,8541	

*medições realizadas na temperatura ambiente (\pm 25 °C).

Tabela 4.2. Influência da adição de partículas metálicas e do tempo de exposição térmica na densidade do óleo mineral.

Óleo Mineral	Densidade (g/cm ³)	Diferença (%)
Não degradado	0,8799	0,15
Sem metal degradado a 210°/450h	0,8812	
Não degradado	0,8799	0,26
Virab.GM degradado a 210°/450h	0,8822	
Não degradado	0,8799	0,28
Cab.MERC degradado a 210°/450h	0,8824	
Não degradado	0,8799	2,11
Sem metal degradado a 210°/1260h	0,8985	
Não degradado	0,8799	2,39
Virab.GM degradado a 210°/1260h	0,9009	
Não degradado	0,8799	2,39
Cab.MERC degradado a 210°/1260h	0,9009	
Não degradado	0,8799	2,73
Sem metal degradado a 210°/1374h	0,9039	
Não degradado	0,8799	2,95
Virab.GM degradado a 210°/1374h	0,9059	
Não degradado	0,8799	2,91
Cab.MERC degradado a 210°/1374h	0,9055	

* medições realizadas na temperatura ambiente (\pm 25 °C).

A Figura 4.11 (abaixo) mostra como é o comportamento da densidade pelo tempo de exposição térmica dos óleos lubrificantes (sintético e mineral) através de seus gráficos.

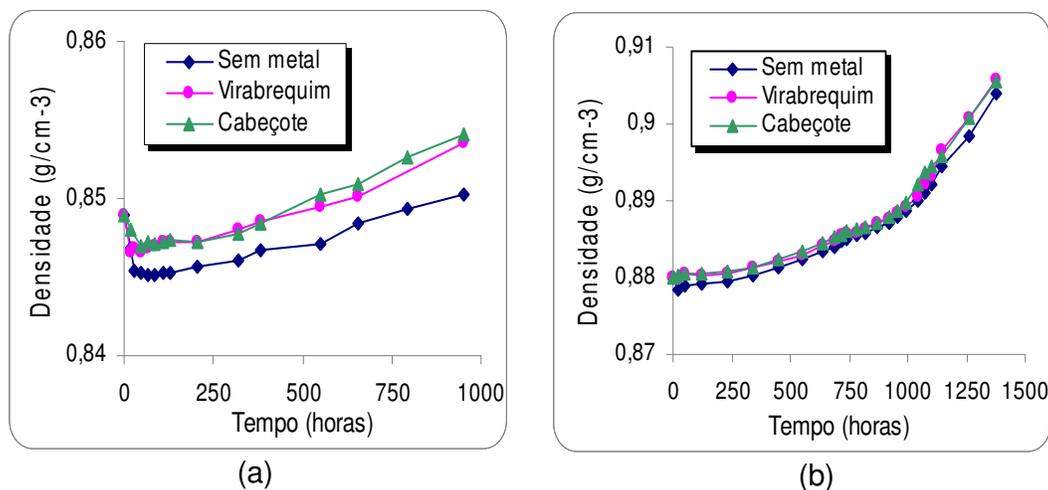


Figura 4.11. Comportamento da densidade ao longo do tempo de exposição térmica a 210°C. (a) óleo sintético e (b) óleo mineral.

Os resultados indicam que a exposição térmica levou a um pequeno aumento na densidade dos óleos lubrificantes (sintético e mineral) em função do tempo de degradação e que este aumento foi mais acentuado quando o envelhecimento térmico foi realizado na presença de uma pequena quantidade de partículas metálicas. Estes dados são consistentes com a geração de produtos de oxidação e de insolúveis e são coerentes com um efeito catalítico na degradação causado pela presença das partículas metálicas.

4.7. Estudo reológico

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 ser a característica mais importante no controle do uso do lubrificante (CARRETEIRO & MOURA, 1998).

A Tabela 4.3 mostra os valores de viscosidade para cada amostra de óleo lubrificante sintético, degradadas em diferentes tempos de exposição térmica, bem como sua variação percentual de viscosidades.

Tabela 4.3. Efeito da adição de partículas metálicas e do tempo de exposição térmica na viscosidade (cP) do óleo lubrificante sintético.

Óleo lubrificante	Amostra	Tempo (hora)	Viscosidade (cP)	Diferença (%)
Sintético	Sem metal	0	131	0,0
		108	230	75,6
		951	205	56,5
	Virabrequim	0	131	0,0
		108	416	217,6
		951	351	167,9
	Cabeçote	0	131	0,0
		108	316	141,2
		951	580	342,7

Os valores apresentados na Tabela 4.3 indicam que o tempo de exposição térmica e a incorporação de partículas metálicas provocaram alterações na viscosidade do óleo lubrificante. Nas primeiras 100h de exposição térmica, as viscosidades das amostras permaneceram inalteradas, mas em 108h 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 951h de exposição térmica, no entanto, a amostra de óleo contendo partículas do cabeçote, foi a que apresentou a maior viscosidade já que, decorrido este tempo, a viscosidade do óleo bruto passou de 131cP para 205cP, enquanto as dos óleos contendo partículas do virabrequim e cabeçote alcançaram valores de 351cP e 580cP, respectivamente.

A Tabela 4.4 mostra os valores de viscosidade para cada amostra de óleo lubrificante mineral, degradadas em diferentes tempos de exposição térmica, bem como sua variação percentual de viscosidades.

Tabela 4.4. Efeito da adição de partículas metálicas e do tempo de exposição térmica na viscosidade (cP) do óleo lubrificante mineral.

Óleo lubrificante	Amostra	Tempo (hora)	Viscosidade (cP)	Diferença (%)
Mineral	Sem metal	0	192	0,0
		450	248	89,3
		1374	906	591,6
	Virabrequim	0	192	46,6
		450	252	92,4
		1374	1000	663,4
	Cabeçote	0	192	46,6
		450	254	93,9
		1374	964	635,9

Os valores apresentados na Tabela 4.4 indicam que o tempo de exposição térmica e a incorporação de partículas metálicas provocaram alterações na viscosidade do óleo lubrificante mineral. Em 1374h de exposição térmica, a amostra de óleo contendo partículas do virabrequim, foi a que apresentou a maior viscosidade (1000cP) já que, decorrido este tempo, a viscosidade do óleo bruto passou de 192cP para 906cP, enquanto as dos óleos contendo partículas do virabrequim e cabeçote alcançaram valores de 1000cP e 964cP, respectivamente.

Os efeitos da adição de partículas metálicas e do tempo de exposição térmica na tensão de cisalhamento em distintas taxas de deformação dos óleos lubrificantes (sintético e mineral) são apresentados na Figura 4.12 abaixo.

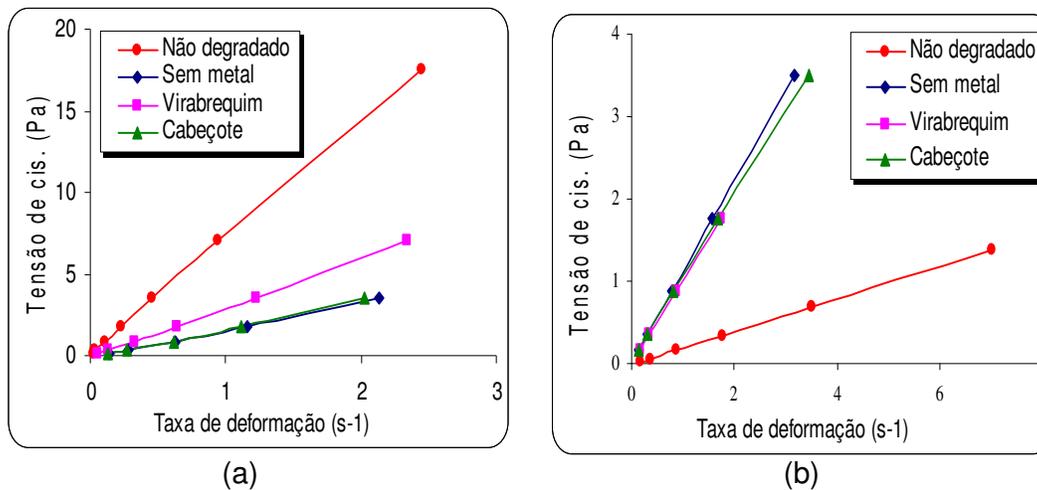


Figura 4.12. Variação da tensão de cisalhamento com a taxa de deformação dos óleos lubrificantes (sintético e mineral) não degradados e degradados sem e com adição de partículas metálicas. (a) óleo sintético e (b) óleo mineral.

O comportamento observado na Figura 4.12 foi linear para todas as amostras estudadas, evidenciando que a relação entre a tensão de cisalhamento com a taxa de deformação é direta, ou seja, todas as amostras de óleos lubrificantes estudadas apresentam comportamento Newtoniano para os dois estados, antes e depois da degradação.

Os efeitos do tempo de exposição térmica a 210 °C na viscosidade dos óleos lubrificantes (sintético e mineral) degradados na presença e na ausência de partículas metálicas (virabrequim e cabeçote) são apresentados na Figura 4.13.

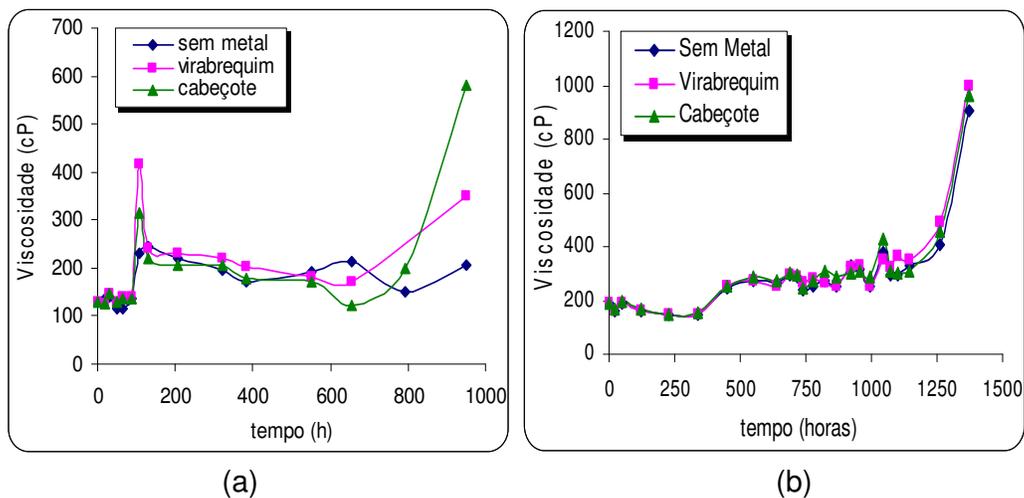


Figura 4.13. Comportamento da viscosidade, dos diferentes tipos de amostras estudadas, ao longo do tempo de exposição térmica a 210 °C. (a) óleo sintético e (b) óleo mineral.

Verifica-se que as viscosidades das amostras estudadas variam de forma distinta durante o envelhecimento térmico para cada tipo de óleo (sintético e mineral) mostrado na Figura 4.13. Os resultados indicam que a viscosidade do óleo sintético (Figura 4.13 (a)) 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. 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 sintético e que este efeito depende da identidade da partícula metálica.

Os resultados indicam que a viscosidade do óleo mineral (Figura 4.13 (b)) foi alterada em função do tempo de exposição térmica. Quanto à adição

das partículas metálicas não houve alterações significativas, mostrando comportamento semelhante para ambas às amostras (sem metal, virabrequim e cabeçote, respectivamente). 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, para o óleo mineral (Figura 4.13 (b)), independe da identidade da partícula metálica.

Esses aumentos na viscosidade dos óleos (Figura 4.13) sendo degradado termicamente são atribuídos a reações de oxidação das amostras, hipótese esta confirmada através dos espectros de FTIR e UV-visível.

Segundo Azevedo *et al.* (2006), 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. Acredita-se que os aumentos nas viscosidades dos óleos contendo partículas metálicas se devam a um efeito catalítico destas partículas.

4.8. Termogravimétrica

Os perfis de decomposição térmica (curvas TG/DTG não-isotérmicas), destas amostras estão apresentados nas Figuras 4.14 e 4.15, respectivamente.

A Figura 4.14 apresenta o perfil de decomposição do óleo lubrificante sintético em seu estado virgem e degradado na ausência e na presença de partículas metálicas oriundas do virabrequim e cabeçote, respectivamente. Percebem-se pequenas alterações entre os perfis de decomposição térmica da amostra virgem (Figura 4.14 (a)) e degradadas (Figura 4.14 (b), (c) e (d)). Todas apresentam uma etapa de decomposição térmica principal em torno de 340°C, indicado pela presença de uma inflexão bastante acentuada. A perda de massa observada nessa etapa pode ser atribuída à eliminação de compostos de baixo peso molecular, com início da oxidação do óleo sintético mostrados nos espectros de FTIR, UV-visível e RMN ¹H, seguida pela

degradação de hidrocarbonetos (SANTOS, 2004; AZEVEDO et al., 2006). Uma segunda etapa de decomposição, mais acentuada do que nas outras amostras, ocorreu no óleo degradado na presença de partículas do cabeçote (Figura 4.14 (d)), cuja perda de massa ocorreu entre 400°C-600°C podendo ser atribuída à decomposição de hidrocarbonetos de alto peso molecular (AZEVEDO, 2005). Estes dados são tidos como indicativos que o efeito desta partícula metálica na degradação deste óleo foi mais acentuado (comparar Figura 4.14 (d) com (c) e (b)).

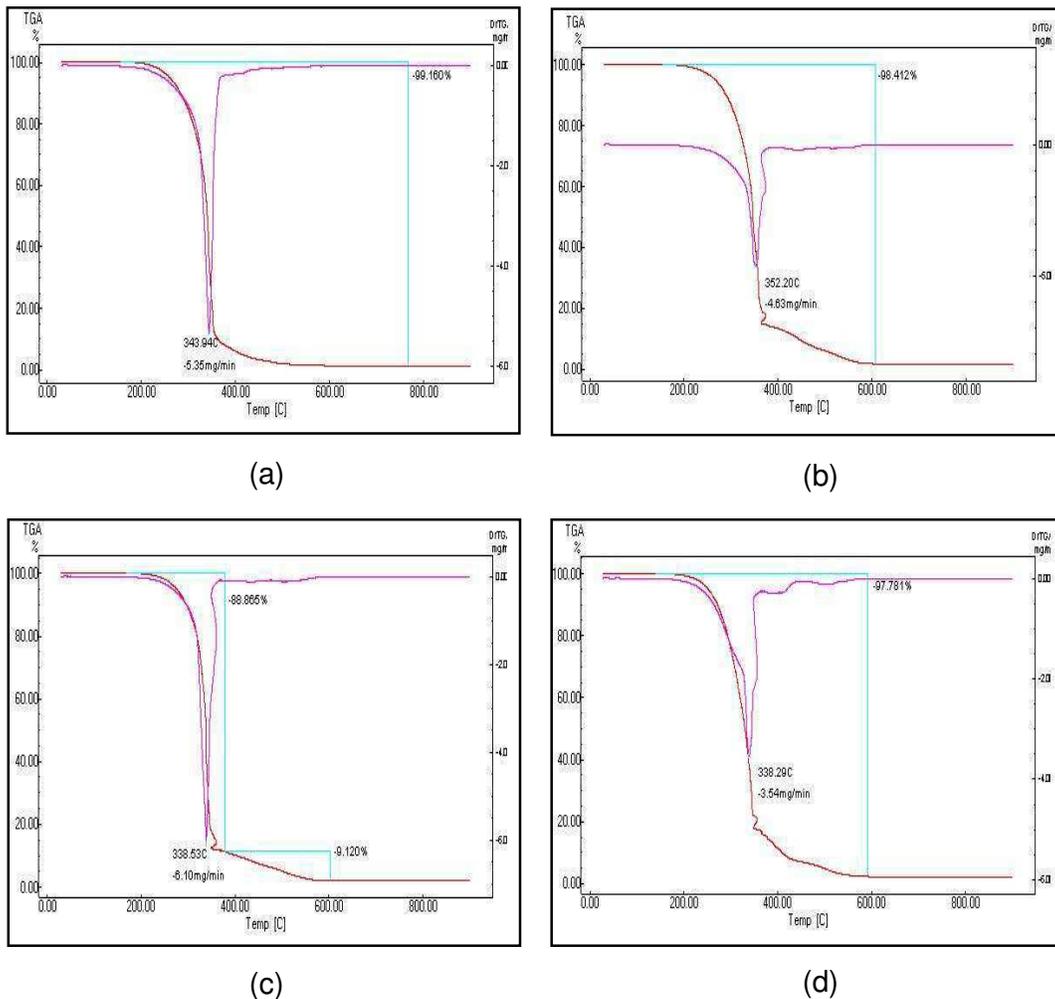


Figura 4.14. TG/DTG do óleo lubrificante sintético. (a) virgem e degradado: (b) sem metal, (c) virabrequim e (d) cabeçote, respectivamente.

Os perfis de decomposição térmica do óleo lubrificante mineral em seu estado virgem e degradado na ausência e na presença de partículas metálicas oriundas do virabrequim e cabeçote, respectivamente, estão mostrados na Figura 4.15 (a-d).

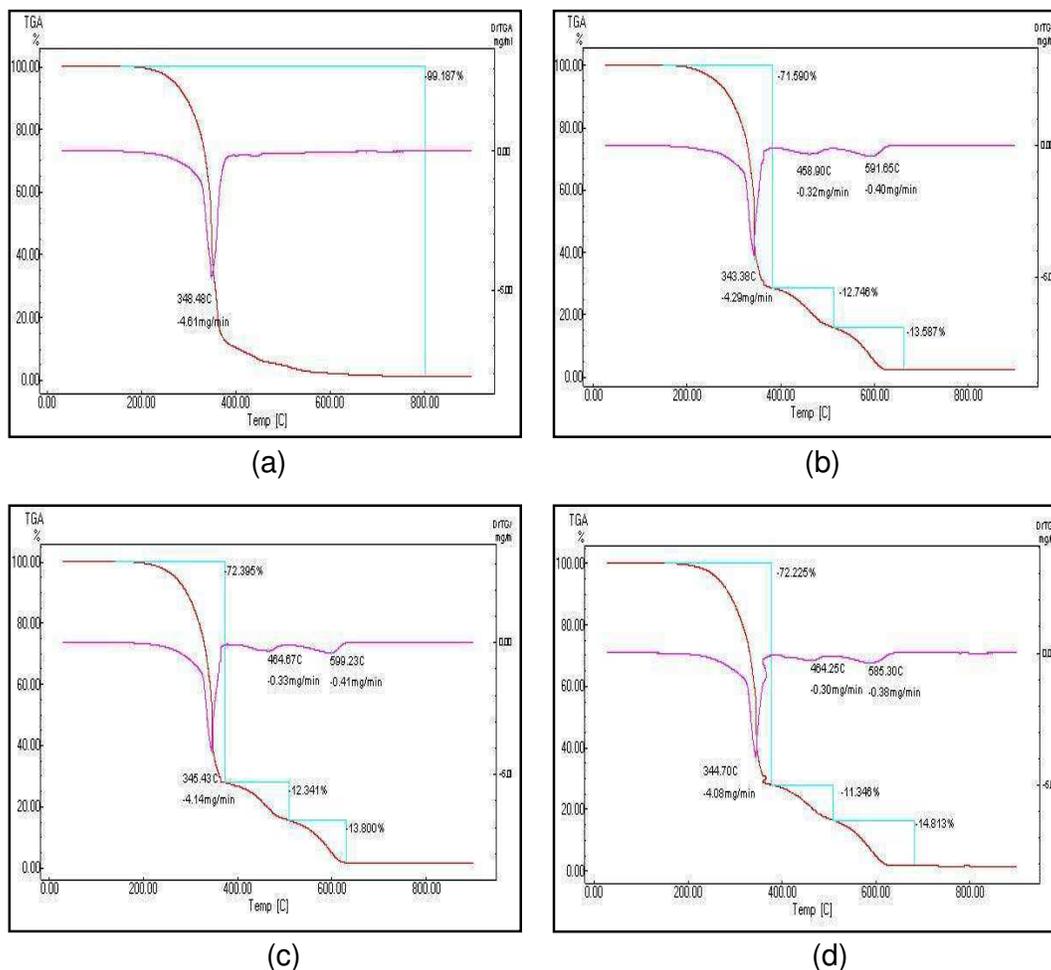


Figura 4.15. TG/DTG dos óleos lubrificantes mineral. (a) virgem e degradados: (b) sem metal, (c) virabrequim e (d) cabeçote, respectivamente.

Os perfis de decomposição térmica de todas as amostras ((a), (b), (c) e (d)) apresentadas na Figura 4.15 apresentam a ocorrência de uma etapa de decomposição térmica com inflexão bastante acentuada na temperatura em torno de 345°C, proveniente da decomposição de hidrocarbonetos de baixo peso molecular (vistos no FTIR, UV-visível e RMN ^1H). Os perfis de decomposição das amostras degradadas (Figura 4.15 (b), (c) e (d)), apresentam mais duas etapas de decomposição térmica em relação ao óleo mineral virgem (Figura 4.15 (a)). Acredita-se que a segunda etapa de

decomposição dessas amostras, em torno de 400°C-500°C, seja proveniente do início de reações de oxidação (com formação de compostos carbonilados), e que a terceira etapa seja associada à formação de compostos com extensas conjugações (vistos no UV-visível e RMN ¹H).

Verifica-se que o perfil de decomposição térmica do óleo sintético é mais uniforme e apresenta um menor número de etapas do que o apresentado pelo óleo mineral. Esta diferença é atribuída à estrutura mais uniforme ou controlada do óleo sintético que lhes assegura uma gama de propriedades específicas (AZEVEDO et al., 2005), ao contrário do óleo mineral que consiste em uma mistura complexa de hidrocarbonetos (AZEVEDO, 2005).

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho um óleo de base sintética e outro de base mineral foram envelhecidos termicamente a 210°C. O efeito da adição de partículas metálicas provenientes de partes de motores automotivos, no envelhecimento destes óleos foi investigado. O comportamento reológico de ambos os óleos foi monitorado em função do tempo de exposição térmica e estes foram caracterizados por espectroscopia no FTIR, UV-Vis e ¹H RMN. Estes também foram caracterizados por colorimetria e seu perfil de degradação térmica determinado por termogravimetria.

As principais conclusões obtidas no desenvolvimento desse trabalho foram:

- A exposição térmica, nas condições experimentais adotadas, causou degradação termo-oxidativa de ambos os óleos lubrificantes investigados;
- A adição de partículas metálicas acelera o processo termo-degradativo;
- Os espectros de infravermelho, de UV-visível e de RMN de ¹H mostram alterações estruturais similares para ambos os óleos;
- A adição de partículas metálicas parece ter acelerado a degradação sem alterar a natureza do produto formado, independente do tipo de partícula metálica adicionada ao sistema;
- Os espectros de RMN ¹H mostraram alterações nas regiões alifáticas referentes a grupos n-parafínicos e isoparafínicos em função do tempo de degradação para ambos os óleos;
- Os espectros de RMN evidenciam que o óleo sintético degradado apresentou alteração formando compostos carbonilados enquanto que uma mudança bem mais acentuada nesta mesma região foi observada para o óleo mineral degradado, sobretudo quando este foi degradado na presença de partículas oriundas do virabrequim;
- Houve mudança gradual da cor dos óleos de amarelo para castanho claro e posteriormente para preto acinzentado, em função do tempo de exposição térmica, o que confirma a ocorrência de alterações químicas do óleo em função do tempo de envelhecimento.
- Cores mais intensas e tonalidades mais escuras foram obtidas para as amostras envelhecidas na presença de partículas metálicas, o que

confirma os dados espectroscópicos e é tido como indicativo da formação de ligações conjugadas;

- A densidade dos óleos aumenta com o tempo de degradação. Estas alterações são coerentes com a formação de produtos oxidados e os dados confirmam as análises por outras técnicas de caracterização;
- A degradação térmica provoca aumentos na viscosidade do óleo, porém não altera o seu comportamento reológico que se manteve Newtoniano durante todo o experimento;
- As viscosidades e as termogravimetrias dos óleos lubrificantes não foram drasticamente alteradas em função do tempo de envelhecimento, o que indica que suas formulações são capazes de manter as propriedades viscosas do sistema mesmo quando as estruturas químicas dos óleos são modificadas. Em outras palavras, estes são produtos que possuem condições adequadas para uso em motores sujeitos a temperatura elevadas por tempos longos;
- Uma vez que a degradação do óleo é acelerada pela presença de partículas metálicas provenientes de motores automotivos, e visando aumentar o tempo de vida útil do óleo lubrificante, sugere-se que seja considerada a possibilidade de alterar o protocolo atualmente adotado de troca de óleo. Sugere-se, portanto, a limpeza do carter antes da adição do óleo virgem.

6. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Como sugestões para trabalhos futuros sobre o envelhecimento termo-oxidativo de óleos lubrificantes (minerais e sintéticos), em laboratório, têm:

1. Determinar os parâmetros cinéticos: energia de ativação, ordem de reação, fator de frequência e constante de velocidade para reações de decomposição térmica dos óleos lubrificantes, usando diferentes métodos matemáticos, através de técnicas termoanalíticas;
2. Determinar as entalpias de decomposição, vaporização e propriedades de transferência de calor usando calorimetria exploratória diferencial (DSC);
3. Caracterizar os lubrificantes (degradados ou não) por cromatografia gasosa com espectrometria de massa (CG/EM);
4. Propor uma ordem de estabilidade térmica para os óleos lubrificantes através de parâmetros cinéticos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADHVARYU, A.; ERHAN, S.Z.; SAHOO, S.K. & SINGH, I.D. **Thermo-oxidative Stability Studies of Some New Generation API Group II and Group III Base oils**. Fuel, vol. 81, p. 785-791, **2002**.

ALBAHRI, T.A.; RIAZI, M.R. & ALQATTAN, A.A.. **Analysis of Quality of the Petroleum Fuels**. Energy and Fuels, vol. 17, p. 689-693, **2003**.

ARILSON, J.N.S.; SANTOS, J.C.O.; SANTOS, I.M.G; SOUZA, A.G; JUNIOR, V.J.F.; SOBRINHO, E.V. **Estudo termoanalítico e reológico de óleos lubrificantes não-aditivados**. CBETEC, **2004**.

ARTOK, L.; SU, Y.; HOSOKAWA, M.; MURATA, S. & NOMURA, M. **Structure and Reactivity of Petroleum-Derived Asphaltene**. Energy and fuel, vol. 13, p. 287-296, **1999**.

AZEVEDO, J.B. **Degradação Térmica de óleos Lubrificantes: Caracterização Termoanalítica e Reológica**. Monografia - UFCG/CCT/DEMa; PRH (25)- ANP/MME/MCT, Campina Grande, **2005**.

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**. Rio Oil & Gas Expo and Conference, Rio de Janeiro, p. 8, **2006**, CD-ROOM.

AZEVEDO, J.B.; CARVALHO, L.H.; FONSECA, V.M. **Efeito da Degradação em Motor Automotivo nas Propriedades Termogravimétricas de Óleos Lubrificantes Minerais e Sintéticos**. Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e gás, p. 6, **2005**.

BAIR, S.; JARZYSKI, J.; WINER, W.O. **The Temperature, Pressure and Time Dependence of Lubricant Viscosity**. Tribology International, vol. 34; p. 461-468, **2001**.

BECKER, R.; HOFFMAN, W.; KNORR, A.; WALTHER, W. & LEHMANN, A. **Detremination of Lubricant additives Via the Corresponding Methil and p-Nitrobenzilic Ester Derivatives Using GC/MS, GC-NPD and HPLC-MS**. Fresenius Journal Analytical Chemistry, vol. 357, p. 688-694, **1997**.

BERCEA, M.; BERCEA, I.; OLARU, D.; NELIAS, D. **Polyethylene as an additive for mineral oils-Part I : Influence of the polymer concentration on the film-forming properties in rolling bearing**. Tribology Transactions, vol. 42, p. 851- 859, **1999**.

BERNAT, C.; COUTO, A.B.; BREVIGLIERI, S.T.; CAVALHEIRO, E.T.G. **Influência de Alguns Parâmetros nos Resultados de Análises Calorimétricas Diferenciais**. Química Nova, vol. 25, p. 5, **2002**.

BORIN, A.; POPPI, R.J. **Multivariate Quality Control of Lubricating Oils Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy**. Journal of the Brazilian Chemical Society, vol. 15, p. 13, São Paulo, **2004**.

BOWMAN, W.F. & STACHOWIAK, G.W. (...) **Oils Using Sealed Capsule Differential Scanning Calorimetry (SCDSC)**. Tribology International. Vol. 29, p. 29, **1999**.

BROWN, M.E. **Introduction to Thermal Analysis: Thecniques and Applications**, Lodon, **1987**.

CARRETEIRO R. P. & MOURA, C. R. S.. **Lubrificante e Lubrificação**. 2ª edição. Rio de Janeiro: Makron Books, 493p, **1998**.

DANTAS, J.H.; SANTOS, N.A.; CRUZ, J.P.; CANDEIA, R.A.; CONCEIÇÃO, M.M.; JUNIOR, V.F.J.; SOUZA, A.G. **Comportamento reológico de biodiesel de MAMONA**. Anais do 1º congresso Brasileiro de Mamona, **2004**.

GODFREY, D. & HERGUTH, W.R. **Physical and Chemical properties of Industrial Mineral Oils Affecting Lubrication, Part 2**. Lubrication Eng. Vol. 51, p. 493-496, **1995**.

FAURE D.; HIPEAUX J.C.; GUEVELLOU Y.; LEGROS A. **Oxidation Stability of Gasoline Engine Lubricants: Effects of Base-oil chemistry in laboratory and Engine tests**. Tribology Tests. Vol. 5, p. 337-60, **1999**.

FELSENER, M.L.; MATOS, J.R. **Anais da Associação Brasileira de Química**, 47 (4) 308 (1998).

FONSECA, M.M.; YOSHIDA, M.I. & FORTES, I.C.P. **Correlação entre as técnicas TG e CG/EM na análise de combustíveis**. In: Anais do 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Rio de Janeiro: CD, **2003**.

FUKUI, H.; SANECHIKA, K.; WATANABE, M. & IKEDA, M. **Thermal and Oxidative Stability of Fluorinated alkyl aryl Ethers**. Journal of Fluorine Chemistry, vol. 101, p. 91-96, **2000**.

GAMLIN, C.D.; DUTTA, N.K.; CHOUDHURY, N.R.; KEHOE, D.; MATISONS, J. **Evaluation of Kinetic Parameters of Thermal and Oxidative Decomposition of Base Oils by Conventional, isothermal and Modulated TGA, and Pressure DSC**. Thermochemica Acta. Vol. 392-393, p. 357-369, **2002**.

GONÇALVES, M.L.A.; TEIXEIRA, A.M.R. & TEIXEIRA, M.A.G. **Aplicabilidade de Técnicas Termogravimétricas a Estudos de Pirólise de resíduos de Petróleos Nacionais**. In: Anais do 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Rio de Janeiro: CD, **2002**.

GONÇALVES, I.M.; MURILLO, M.; GONZÁLEZ, A.M. **Determination of Metals in Used Lubricating Oils by AAS Using Emulsified samples.** Talanta, vol. 47, p. 1033-1042, **1998.**

GUARIEIRO, L.L.N.; RIBEIRO, N.M.; PINTO, A.C. **Desenvolvimento de Metodologia para Quantificação das Misturas biodiesel: diesel por infravermelho.** Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, CD, **2005.**

HAMAD, A.; AL-ZUBAIDY, E.; FAYED, M.J. **Used lubricating oil recycling using hydrocarbon solvents.** Environ. Manage., vol. 74, p. 151, **2005.**

HAUK, A. & WEIDNER, E. **Analytical Method of Rapid Monitoring of Degree of Hydrogenation of Recycled Lubricating Motor Oils.** Industrial Engineering Chemical Research, vol. 36, p. 3915-3919, **1997.**

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, vol. 39, p. 4646-4651, **2000.**

HAUS, F.; GERMAN, J.; JUNTER, G.-A. **Viscosity Properties of Mineral Paraffine Base Oils as a Key Factor in their Primary Biodegradability.** Biodegradation, vol. 11, p. 365-369, **2000.**

HSU, S.M. **Nano-lubrication: Concept and Design.** Tribology International, vol. 37, p. 537-545, **2004.**

KELLER, M.A. & SABA, C.S. **Oxidative Stability and Degradation Mechanism of a Cyclotriphosphazene Lubricant**. Analytical Chemistry, vol. 68, p. 3489-3492, **1996**.

KOK, M.V.; HUGHES, R. & PRICE, D. **High Pressure TGA Analysis of Crude Oils**. Thermochemica Acta, vol. 287, p. 91-99, **1996**.

KOK, M.V. & KARACAN, O. **Pyrolysis Analysis and Kinetics of Crude Oils**. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 52, p. 781-788, **1998**.

LAHIJANI, J.; LOCKWOOD F.E. AND KLAUS E.E. **The Influence of Metals on Sludge Formations**. ASLE Trans., vol. 25, p. 25-32, **1982**.

LESSA, P.R. **Ensaio de certificação e Qualificação de Petróleo e Derivados**. CEN-NOR-Petrobrás, **1998**.

LINO, A.C.L.; PECHE FILHO, A.; CORRÊA, I.M. **Lubrificante Ideal**. Cultivar Máquinas, Pelotas, RS, vol. 1, p. 21-23, maio, **2001(A)**.

LINO, A.C.L.; PECHE FILHO, A.; CORRÊA, I.M. **Lubrificantes especiais**. Cultivar Máquinas, Pelotas, RS, vol. 1, p. 08-10, julho, **2001(B)**.

LUBRAX. **Manual para consumidores dos produtos LUBRAX**, **2005**.

MACKENZIE, R.C. **Origin and Development of the International Confederation for Thermal Analysis (ICTA)**. Journal of Thermal Analysis, vol. 40, p. 5-28, **1993**.

MADUAKO, A.V.C.; OFFUNE AND OJINNAKA. **The Role of Metals in the Oxidative Degradation of Automotive Crankcase Oil**. Tribology International. Vol. 29, p. 153-160, **1996**.

MATOS, J.R.; MIYANO, M.H.; SIQUEIRA, L. **Ilustração da Influência da Razão de Aquecimento nos Resultados de Termogravimetria**. Química Nova, vol. 23, p. 3, **2000**.

MITSCHKA, P. **Simple conversion os brookfield R.V.T. readings into viscosity fuctiond.** Rheol. Acta, vol. 21, p. 207-209, **1982**.

MORRISON, R.T.; BOYD, R.N. **Química Orgânica.** Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, Portugal. 5ª edição, p. 1394, **1972**.

MORTIER, R.M.; ORSZULIK, S.T. **Chemistry and Technology of Lubricants.** New York: VCH Publishers, Seconde edition, 404p, **1997**.

NALDU, S.K.; KLAUS, E.E. & DUDA, J.L. **Evalution of Liquid Phase Oxidation Products of Ester and Mineral Oil Lubricants.** Industrial Engineering Chemical Products Research, vol. 39, p. 2837-2842, **2000**.

NAVARRO, R.F. **Fundamentos de Reologia de Polímeros,** EDUCS, p. 264, **1997**.

NÓBREGA, J.A. **Apostila: Ressonância Magnética Nuclear – Uma Introdução.** UEPB/CCT/DQ, **2002**.

PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G.M. & KRIZ, G.S. **Introduction to Spectroscopy.** New York: Harcourt Brace College Publishers. 510p, **1997**.

PEDERSEN, K.S.; RONNINGSEN, H.P. **Influence of Wax inhibitors on Wax Appearance Temperature, Pour Point, and Viscosity of Waxy Crude Oils.** Energy Fuels, vol. 17, p. 321-328, **2003**.

PEREIRA, N.F.; ARAÚJO, M.A.S. & HABERT, A.C. **Análise por DSC da Viscosidade de Óleos para Transmissões Automáticas em temperaturas Baixas.** Revista Técnica de Energia, Petróleo e Gás, vol. 1, p. 22-27, **2002**.

PEREZ, J.M. **Oxidative Properties of Lubricants Using Thermal Analysis.** Thermochemica Acta, vol. 357, p. 47-56, **2000**.

PINTO, P.G.N. **Reciclagem de óleos usados.** FCTUC, **2003**.

RAMOS, P. **Revista meio ambiente industrial**, vol. 124, p. 30, **2001**.

REGUEIRA, L.N.; AÑÓN, J.R.; PROUPÍN, J. & LABARTA, C. **Recovering Energy from used Synthetic Automobile Oils Through Cogeneration**. *Energy and Fuels*, vol. 15, p. 691-695, **2001**.

REIS, B.F.; KNOCHEN, M.; PIGNALOSA, G.; CABRERA, N.; GIGLIO, J.; **A multicommuted flow system for the determination of copper, chromium, iron and lead in lubricating oils with detection by flame AAS**. *Talanta*, Elsevier Science B.V., Vol. 64, p. 1220-1225, **2004**.

Resolução CONAMA n° 362, de 23 de junho de 2005. Publicada no DOU n° 121, de junho de 2005, seção 1, p. 128-130.

RIZVI, S. Q. A. **Additives for Automotive Fuels and Lubricants**. *Lubrications Engeneering*, vol. 55, p. 33-39, **1999**.

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 de doutorado – UFPB/CCEN, João Pessoa, **2004**.

SANTOS, J.C.O.; SANTOS, I.M.G.; SAOUZA, A.G.; SOBRINHO, E.V.; FERNANDES, V.J.; SILVA, A.J.N. **Thermoanalytical and rheological characterization of automotive mineral lubricants after thermal degradation**. *FUEL*, vol. 83, p. 2393-2399, **2004**.

SHARMA, B.K. & STIPANOVIK, A.J. **Pulsed Field Gradient NMR Spectroscopy: Applications in Determining the Pressure Viscosity Coefficient and Low-temperature Flow Properties of Lubricant Base Oils**. *Industrial Engineering Chemical Researches*, vol. 42, p. 1522-1529, **2003**.

SILVEIRA, E.L.C.; CALAND, L.B.; MOURA, C.V.R. e MOURA, E.M. **Determinação de contaminantes em óleos lubrificantes usados e em esgotos contaminados por esses lubrificantes.** Química Nova, vol. 6, p. 5, **2006.**

SILVERSTEIN, R.M. & WEBSTER, F.X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos.** Tradução de AGUIAR, P. F. 6ª edição. Rio de Janeiro: LTC Editora, 460p, **2000.**

SOUZA, M.S.M. **Métodos Analíticos para Lubrificantes e Isolantes.** Química e Derivados, n 382, p. 20-28, **2000.**

STINE, K.E. **“Modern Practices in Infrared Spectroscopy – Laboratory Manual”**, Reinhold, N.Y. 1945.

VOGEL. **Análise Química Quantitativa.** 6ª edição, LTC, 462p, **2000.**

WENDLANT, W.W. **Thermal Analysis.** In: Chemical Analysis; Elwin, P. And Winifordner, J.D. 3ª Editors, Vol. 19, New York: John Willey, **1986.**

WESOLOWISKI, M. **Thermal Analysis of Petroleum Products.** Thermochemica Acta, vol. 46, p. 21-45, **1998.**

W.F. BOWMAN AND G.W. STACHOWICK. (...) **Oils Using Sealed Capsule Differential Scanning Calorimetry (SCDSC).** Tribology International. Vol. 29, p. 29, **1996.**

WHITE, J.L. **Principles of Polymer Engineering Rheology.** J. Wiley and Sons, N. York, **1990.**

ANEXOS

Anexo A – Informações técnicas do óleo lubrificante sintético utilizado na pesquisa.



PETROBRAS

LUBRAX SINTÉTICO

Óleo lubrificante multiviscoso de última geração, totalmente sintético, para os modernos motores a gasolina e a álcool, que exijam lubrificantes com níveis de desempenho API SL/CF e ACEA A3-02/B3-08#2/B4-02. Disponível no grau SAE 5W/40.

LUBRAX SINTÉTICO controla a formação de depósitos mesmo sob condições de extrema severidade, reduzindo o desgaste e a corrosão das partes lubrificadas. Sua aditivação lhe garante ainda baixa oxidação.

LUBRAX SINTÉTICO possui aditivação que permite melhor desempenho em qualquer temperatura, possibilitando partidas rápidas, mesmo a baixas temperaturas.

LUBRAX SINTÉTICO é recomendado para uso em todos os motores de elevado desempenho a gasolina e álcool com injeção eletrônica, multiválvulas e turboalimentados, sendo compatível com conversores catalíticos.

LUBRAX SINTÉTICO atende ao nível de desempenho API SL/CF e ACEA A3-02/B3-08#2/B4-02, sendo qualificado de acordo com o protocolo da Chemical Manufacturers Association (CMA) do ATC (Technical Committee of Petroleum Additive, Manufacturers in Europe), da ATIEL (Association Technique de l'Industrie Européenne des Lubrifiants).

LUBRAX SINTÉTICO é aprovado pela Volkswagen na especificação VW 502.00/505.00 e na Mercedes Benz Página 229.3.

LUBRAX SINTÉTICO também atende às especificações BMW Longlife 98, GM-LL-B-025 e Porsche.

Aditivos - anticorrosivo, antidesgaste, antiespumante, antioxidante, detergente, dispersante, agente de reserva alcalina, melhorador do índice de viscosidade e abaixador do ponto de fluidez.

ANÁLISES TÍPICAS *

GRAU SAE		5W/40
Densidade a 20/40°C		0,8492
Ponto de Fulgor (VA)	(°C)	240
Ponto de Fluidez	(°C)	-33
Viscosidade a 40°C	(cSt)	84,14
Viscosidade a 100°C	(cSt)	13,8
Índice de Viscosidade		170
Cinzas Sulfatadas	(% peso)	1,20

*As Análises Típicas representam os valores modais da produção, não constituindo especificações. Para informações mais detalhadas primeiramente consulte nossa assistência técnica.

Juho/04

"O óleo lubrificante usado é um resíduo perigoso que, quando descartado no meio ambiente, provoca impactos negativos, tais como contaminação dos corpos de água e do solo por metais pesados, com os consequentes danos à saúde da população. O óleo usado e a embalagem são recicláveis. Para descartar, use as instalações dos postos de serviço. Preservar o meio ambiente é responsabilidade de todos."

Anexo B – Informações técnicas do óleo lubrificante mineral utilizado na pesquisa.

LUBRAX EXTRA TURBO

Lubrificantes Lubricantes
Lubricants Lubrifants

BR

Óleo lubrificante multiviscoso para motores diesel de alta potência, superalimentados ou turboalimentados, que operem em condições severas, exigindo lubrificantes com o nível de desempenho API CG-4 / SJ e ACEA E2-96 / B2-96. Disponível no grau SAE 15W/40.

LUBRAX EXTRA TURBO controla a formação de depósitos no motor e nos filtros e reduz o desgaste e a corrosão das partes lubrificadas. Sua aditivação lhe garante ainda baixa oxidação.

LUBRAX EXTRA TURBO é recomendado para uso em motores diesel de tratores, caminhões, ônibus e utilitários (pick-ups e vans), em serviços rodoviários ou urbanos, inclusive turbinados, tais como os motores CATERPILLAR, CUMMINS, FORD, GMC, IVECO, MERCEDES BENZ, MACK, MAXION, MWM, PERKINS, SCANIA, TOYOTA, VOLKSWAGEN e VOLVO entre outros, sendo compatível com todos os óleos lubrificantes API CG4, CF-4 e ACEA E2-96 / B2-96 disponíveis no mercado.

LUBRAX EXTRA TURBO atende aos níveis de desempenho API CG4 / SJ, ACEA E2-96 / B2-96, VOLVO VDS e MACK EO-K/2.

LUBRAX EXTRA TURBO é qualificado na especificação MERCEDES BENZ 228.1 (equivalente à DBL 6610.00) como óleo multiviscoso Super Série 3.

Aditivos - anticorrosivo, antidesgaste, antiespumante, antioxidante, detergente, dispersante, agente de reserva alcalina, abaixador do ponto de fluidez e melhorador do índice de viscosidade

ANÁLISES TÍPICAS*

GRAU SAE		15W/40
Densidade a 20/4°C		0,8800
Ponto de Fulgor (VA)	(°C)	230
Ponto de Fluidez	(°C)	-27
Viscosidade a 40°C	(cSt)	111,9
Viscosidade a 100°C	(cSt)	15,11
Índice de Viscosidade		141
Cinzas Sulfatadas	(% peso)	1,05
Índice de Basicidade Total	(mgKOH/g)	9,0

* As Análises Típicas representam os valores modais da produção, não constituindo especificações. Para informações mais detalhadas primeiramente consulte nossa assistência técnica.

Malo02

ANEXO C – Resultados para a EDX das partículas metálicas.

Cabecote

C:\XL\USR\FLAVIO\SASAKI\CABECOT1.spc
Acquisition Time : 10:01:58, Date : 30-May- 7
kV:15.00, Tilt: 0.00, Take-off:35.00, Tc:40
Detector Type :SUTW-Sapphire, Resolution :152.16, Lsec :100
EDAX ZAF Quantification, Standardless,
Element Normalized

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
MgK	0,08	0,19	0,0003	1,1258	0,3243	1,0004
AlK	0,45	0,91	0,0022	1,1002	0,4494	1,001
SiK	2,83	5,47	0,0186	1,1418	0,574	1,0011
MoL	0,99	0,56	0,0076	0,8975	0,8574	1,0001
SK	0,16	0,28	0,0014	1,1203	0,7648	1
MnK	1,32	1,3	0,0129	0,9778	0,9963	1
FeK	94,16	91,3	0,9369	0,996	0,9991	
Total	100	100				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
FeL	375,99	11,76	0,52	31,97
MgK	1,34	37,94	46,77	0,04
AlK	9,29	37,93	7,4	0,24
SiK	70,04	39,88	1,5	1,76
MoL	11,27	35,89	6,09	0,31
SK	4,35	35,73	14,55	0,12
MnK	11,31	18,72	4,85	0,6
FeK	667,27	15,82	0,39	42,18

Virabrequim

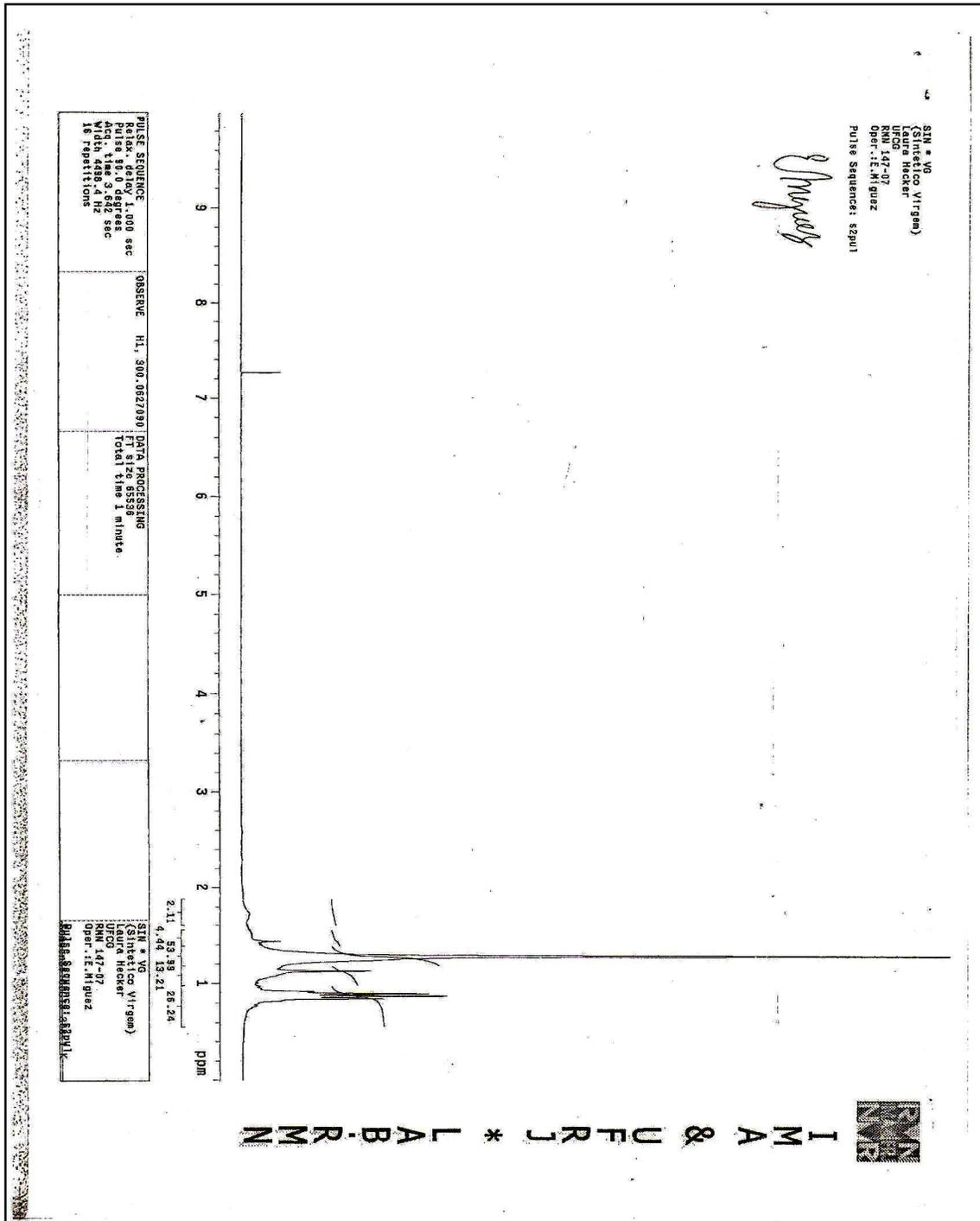
C:\XL\USR\FLAVIO\SASAKI\VIRA1.spc
Acquisition Time : 10:29:50, Date : 30-May- 7
kV:15.00, Tilt: 0.00, Take-off:35.00, Tc:40
Detector Type :SUTW-Sapphire, Resolution :152.16, Lsec :100
EDAX ZAF Quantification, Standardless,
Element Normalized

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A
AlK	0,2	0,4	0,001	1,1032	0,4409
SiK	0,74	1,46	0,0048	1,1451	0,5666
CrK	0,5	0,54	0,0064	0,9988	0,9935
MnK	1,2	1,2	0,0117	0,9806	0,9974
FeK	97,36	96,4	0,9719	0,9988	0,9995
Total	100	100			

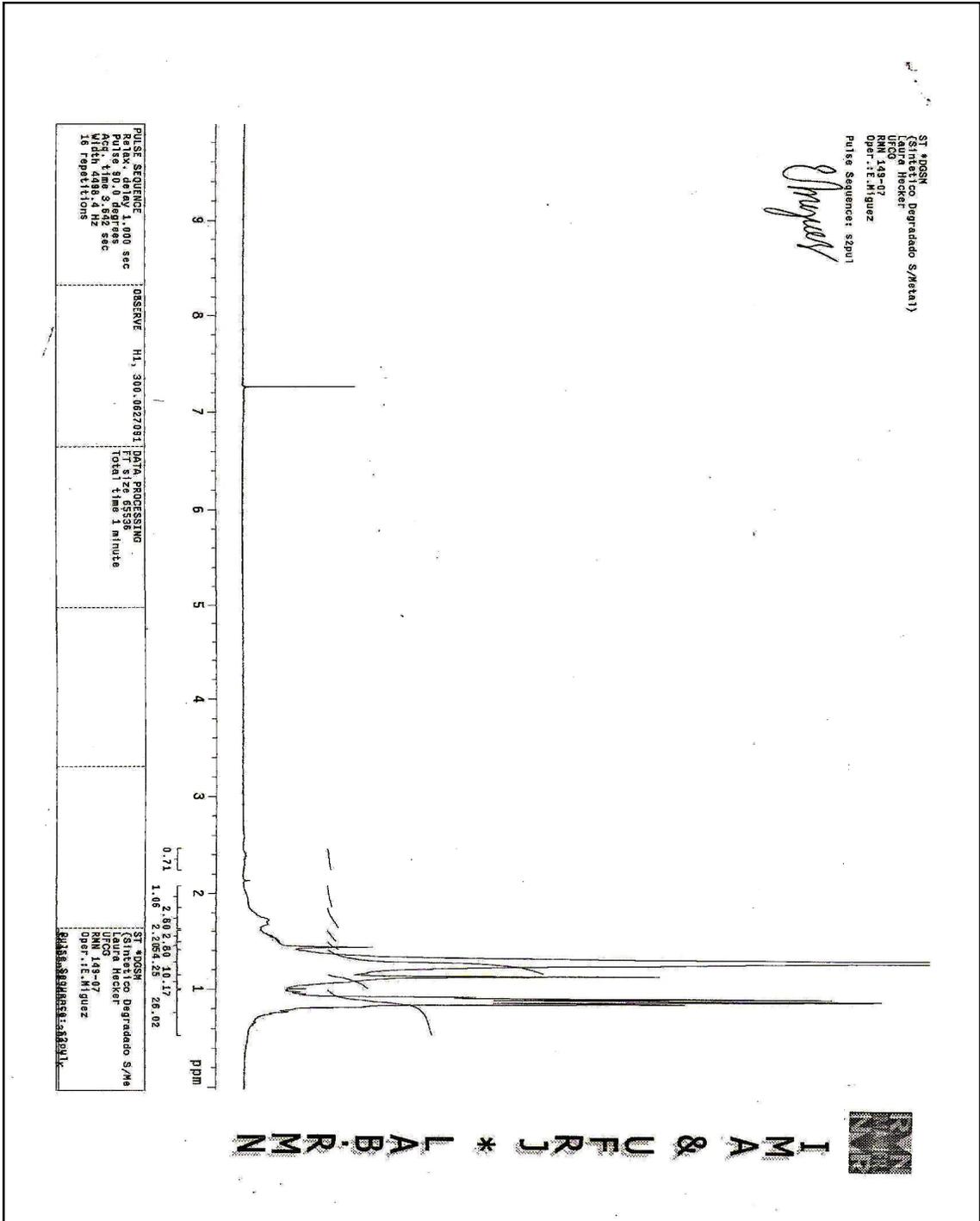
Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
FeL	339,3	9,7	0,55	34,98
AlK	5,74	23,88	9,48	0,24
SiK	26,37	26,37	2,75	1
CrK	9,82	27,75	6,24	0,35
MnK	14,91	23,08	4,13	0,65
FeK	1005,41	18,09	0,32	55,58

Anexo D – RMN dos óleos lubrificantes (sintético e mineral), virgens e degradados com e sem a adição de partículas metálicas.

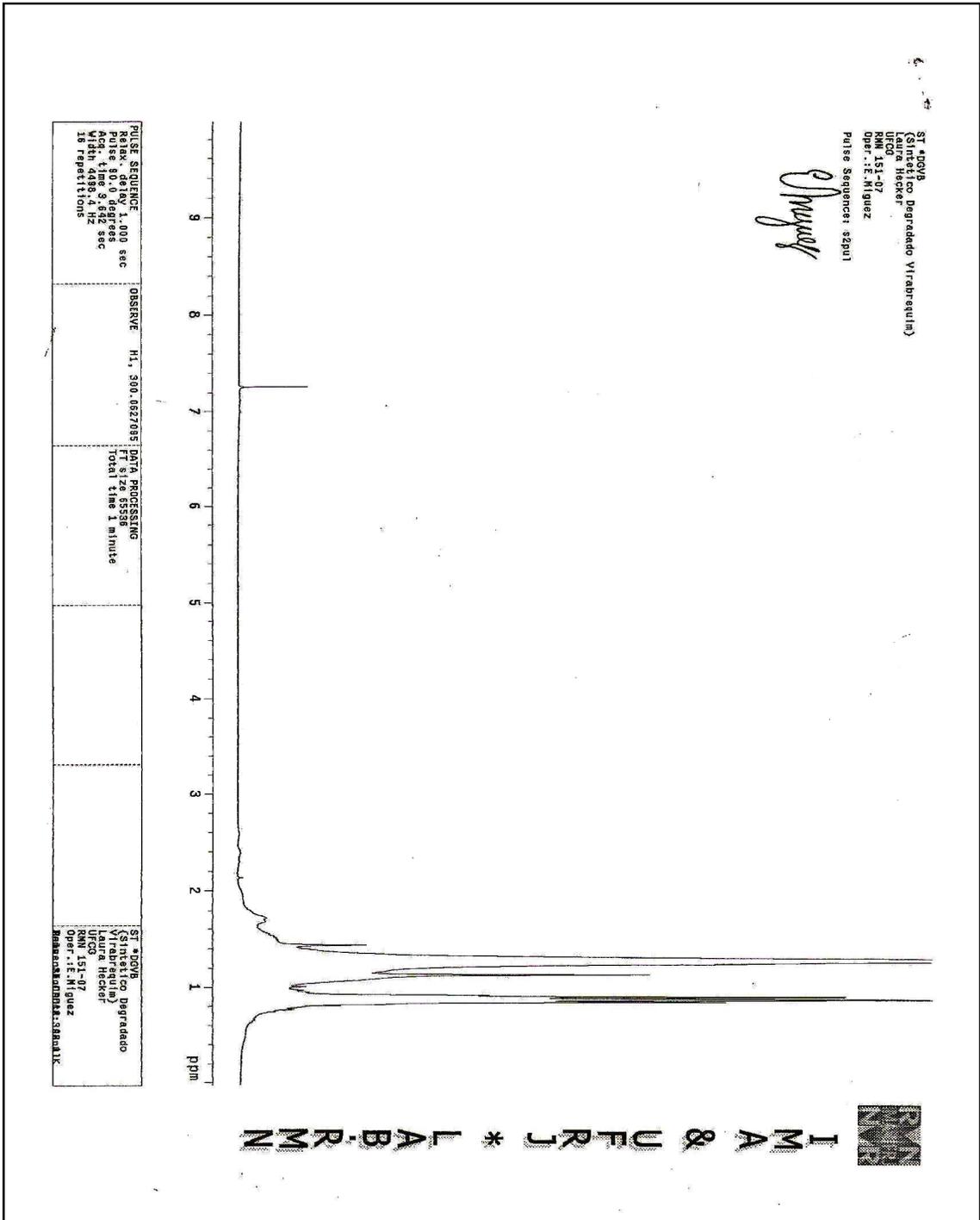
Sintético virgem



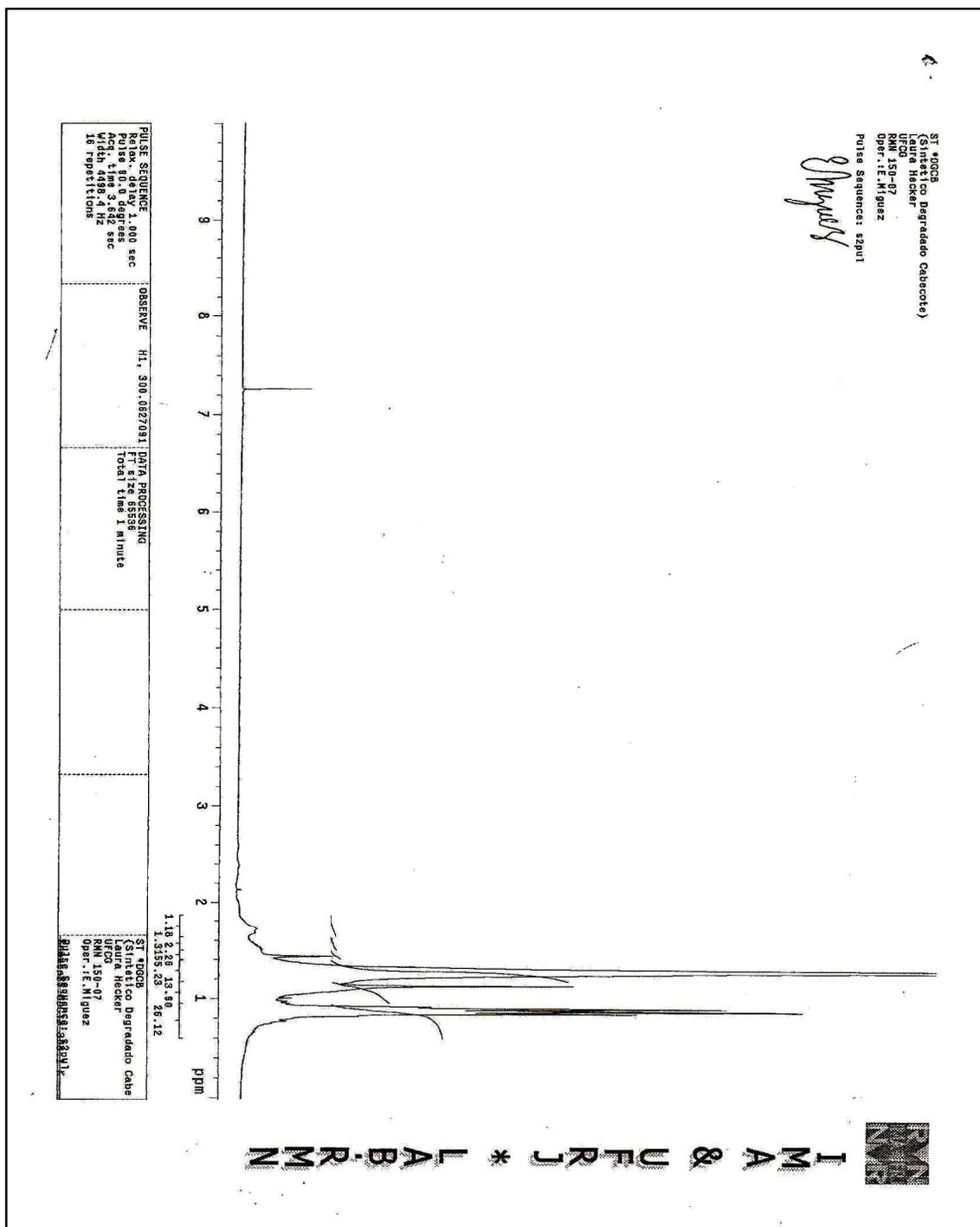
Sintético degradado sem metal



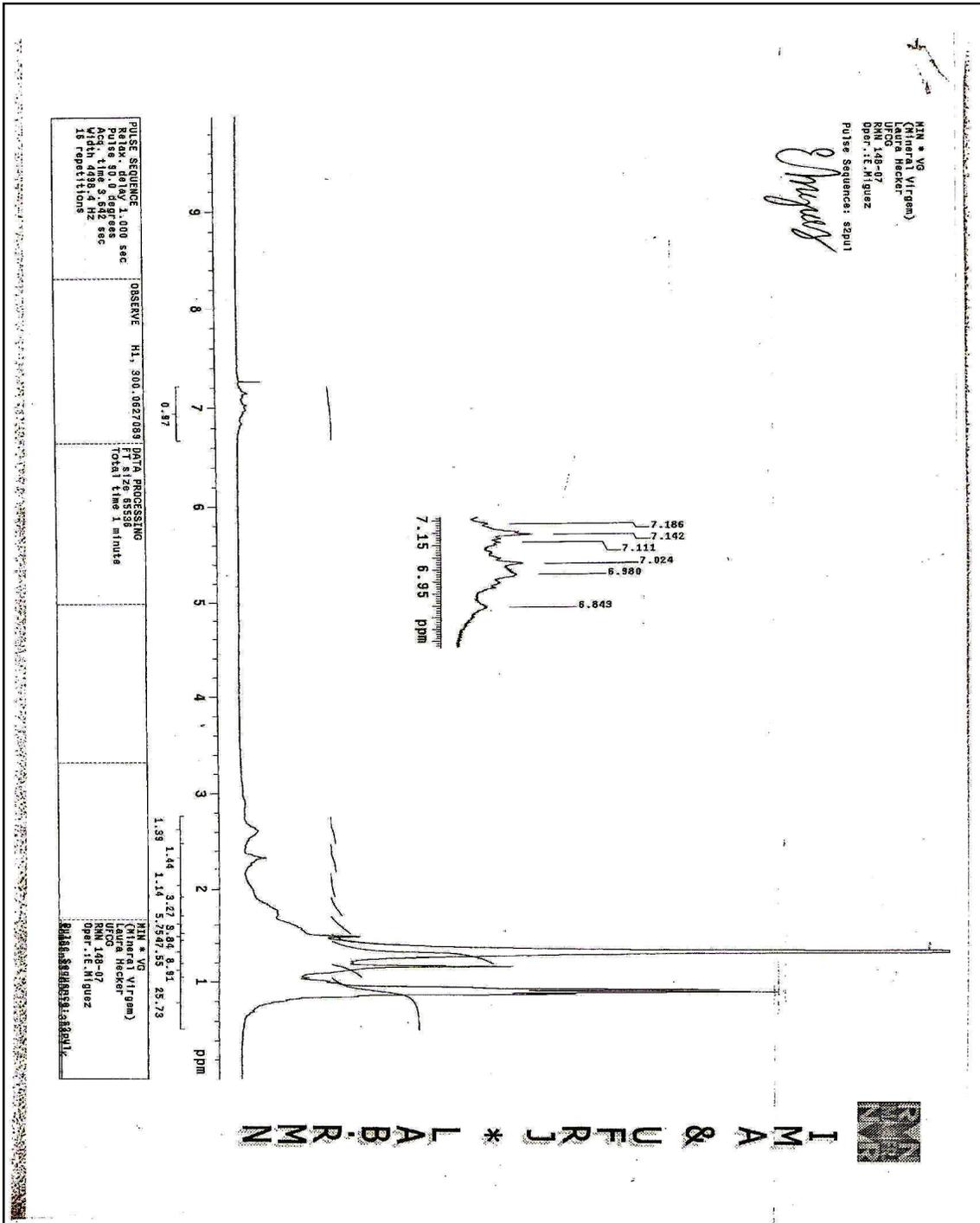
Sintético degradado com virabrequim



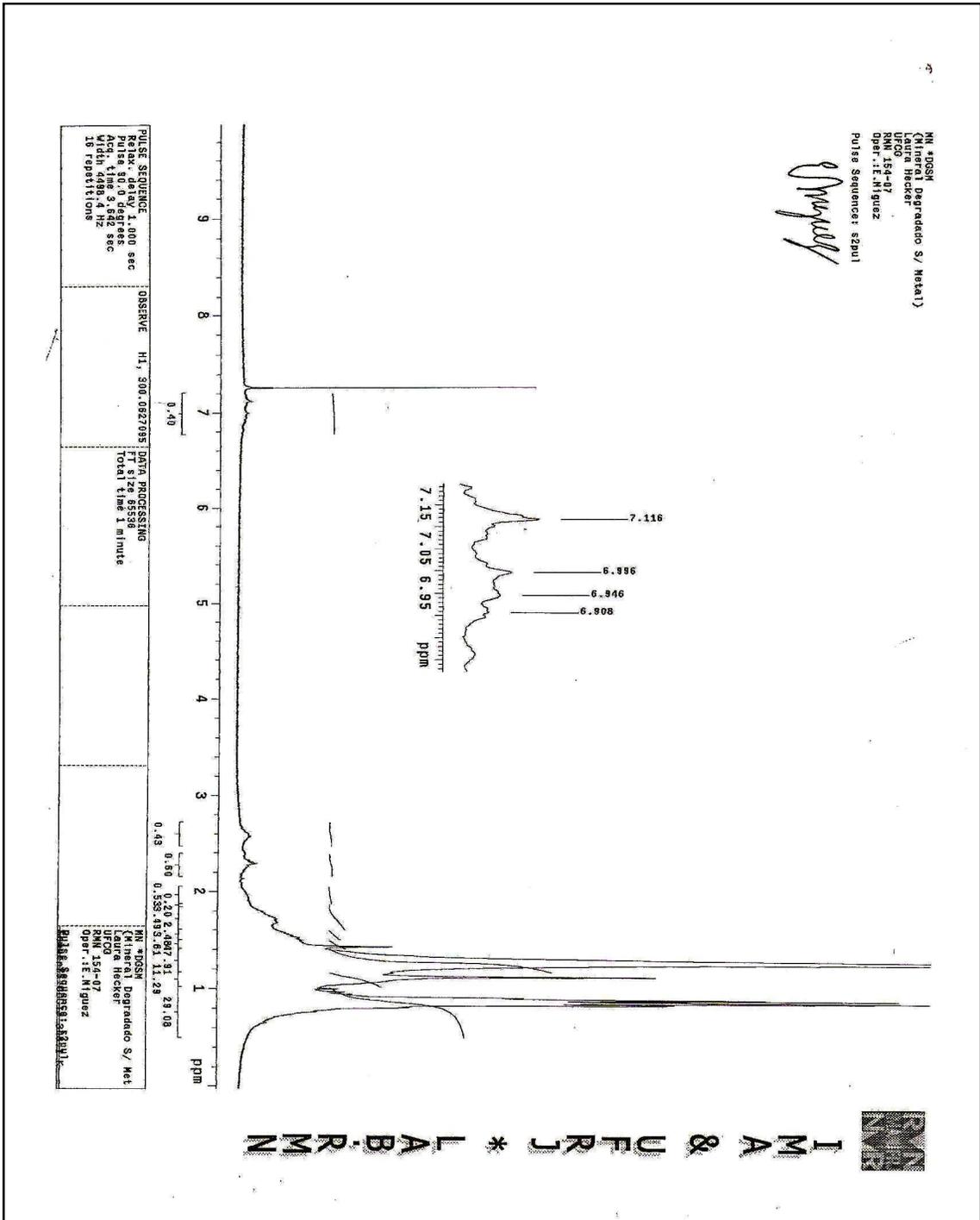
Sintético degradado com cabeçote



Mineral virgem



Mineral degradado sem metal

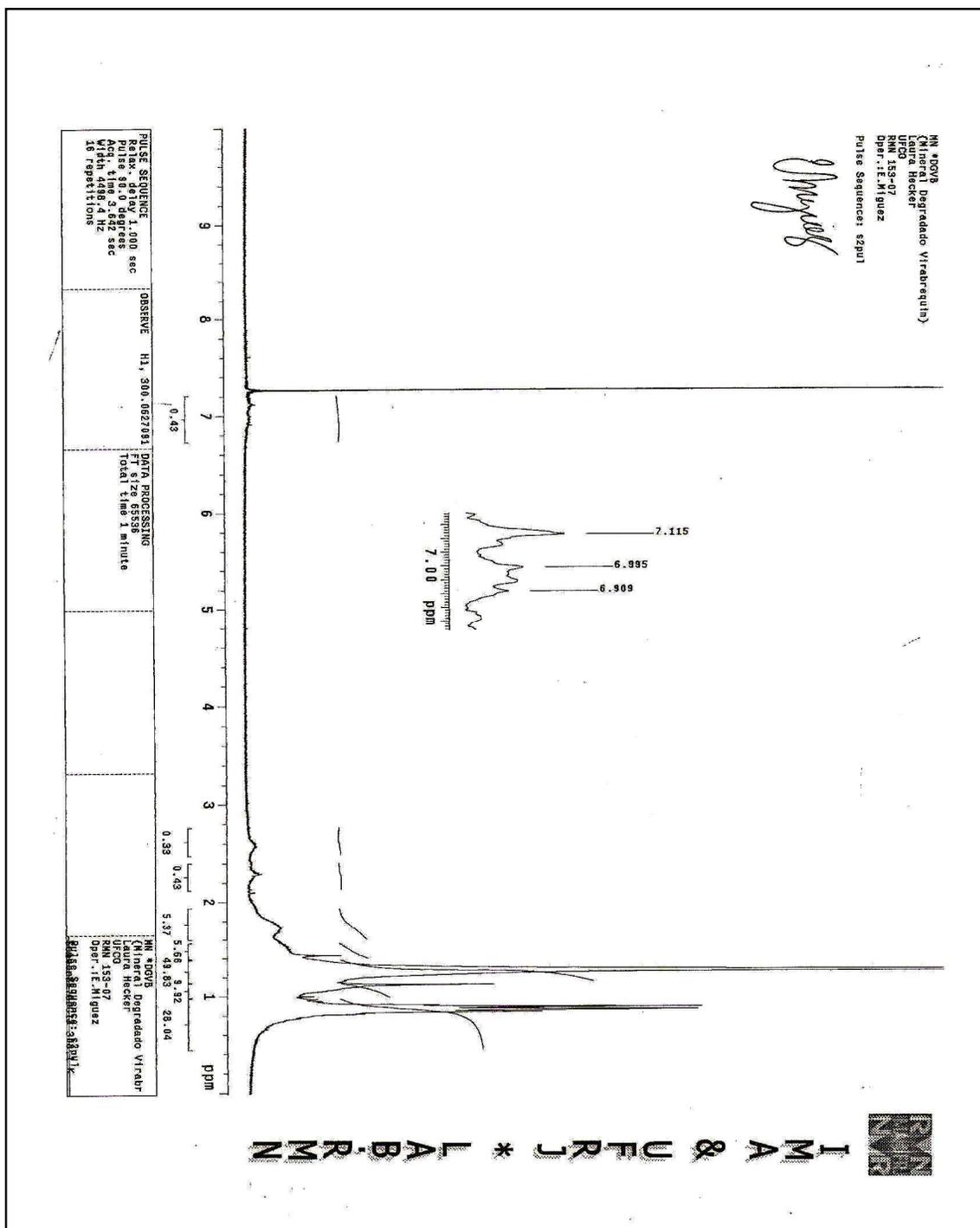


INSTRUMENT: INTEGRAL DEGRADADO S/ METAL
OPERATOR: LAURA HECKER
DATE: 03-15-07
OPERATION: LAURA HECKER

Pulse Sequence: sputi

LAURA HECKER

Mineral degradado com virabrequim



Mineral degradado com cabeçote

