

Performance de óleos naftênicos: estabilidade térmica e lubricidade

Yguatyara de Luna Machado¹

Handerson Rodrigues²

Roberto de Araújo Bezerra³

Selma Elaine Mazzetto⁴

Maria Alessandra de Sousa Rios⁵

RESUMO

Os óleos minerais são constituídos de moléculas orgânicas que apresentam um processo de degradação termo-oxidativa complexo. O objetivo deste trabalho foi avaliar a cinética de degradação térmica dos óleos naftênicos NH10, NH20 e NH140, por meio de termogravimetria, e analisar a lubricidade dos óleos NH20 e NH140, por meio de um sistema mecânico com engrenagens (teste de bancada). Os parâmetros energia de ativação e resistência térmica foram determinados com as metodologias descritas nas normas ASTM E1641-16 e ASTM E1877-17. Os resultados indicaram a maior estabilidade térmica para o NH10, o que pode ser confirmado pela resistência térmica (220,93 °C) e pela energia de ativação (92,974 kJ mol⁻¹), cujos valores são superiores aos dos óleos NH20 (187,06 °C, 42,856 kJ mol⁻¹) e NH140 (133,53 °C, 45,282 kJ mol⁻¹). Nos ensaios de lubricidade do NH20 (base para lubrificantes) e NH140 (base para graxas), analisaram-se os parâmetros valor de *root mean square* (RMS), fator de crista e fator K. Os resultados quanto ao fator K mostram que o valor obtido para o sistema de engrenagens sem lubrificação (187,75) foi maior do que o obtido para o sistema lubrificado com NH20 (185,16) e NH140 (28,88), e esses valores são consistentes com ensaios de desempenho de lubrificantes.

Termos para indexação: cinética de degradação, energia de ativação, lubrificante, termogravimetria.

Performance of naphthenic oils: thermal stability and lubricity

ABSTRACT

Mineral oils are composed of organic molecules that show a complex thermooxidative degradation process. The objective of this work was to evaluate the thermal degradation kinetics of the naphthenic oils NH10, NH20 and NH140, using thermogravimetry, and to analyze the lubricity of NH20 and NH140 oils, by means of a mechanical system with gears (test bench). Activation energy and thermal resistance parameters were determined

¹ Engenheira química, doutora em Engenharia Química, pesquisadora do Grupo de Inovações Tecnológicas e Especialidades Químicas, Campus do Pici, Fortaleza, CE. yguatyaraluna@gmail.com

² Engenheiro mecânico, pesquisador do Laboratório de Vibrações Mecânicas, Campus do Pici, Fortaleza, CE. handerson@alu.ufc.br

³ Engenheiro mecânico, professor associado da Universidade Federal do Ceará (UFC), coordenador do Laboratório de Vibrações Mecânicas, Campus do Pici, Fortaleza, CE. roberto.bezerra@gmail.com

⁴ Química, professora titular da Universidade Federal do Ceará (UFC), gestora do Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos, Campus do Pici, Fortaleza, CE. selma@ufc.br

⁵ Engenheira química, professora adjunta da Universidade Federal do Ceará (UFC), coordenadora do Grupo de Inovações Tecnológicas e Especialidades Químicas, Campus do Pici, Fortaleza, CE. alexsandrarios@ufc.br

Ideias centrais

- Avaliação da degradação térmica de óleos base para lubrificantes, isolantes e graxas, por meio da técnica de análise térmica.
- Utilização de um sistema mecânico com engrenagens para investigação do potencial de lubrificação de óleos derivados do petróleo.
- Avaliação do efeito de lubrificantes na redução de sinais vibratórios em sistemas mecânicos.
- Contribuições para a pesquisa da performance de lubrificantes na redução do atrito e quantidade de energia de vibração em sistemas mecânicos.

Recebido em
19/09/2018

Aprovado em
22/01/2019

Publicado em
24/05/2019



This article is published in Open Access under the Creative Commons Attribution licence, which allows use, distribution, and reproduction in any medium, without restrictions, as long as the original work is correctly cited.

using the methodologies described in ASTM E1641-16 and ASTM E1877-17. The results indicate the highest-thermal stability for NH10, which can be confirmed by this oil thermal resistance (220.93°C) and activation energy ($92.974\text{ kJ mol}^{-1}$), whose values are higher than those for NH20 (187.06°C , $42.856\text{ kJ mol}^{-1}$) and NH140 (133.53°C , $45.282\text{ kJ mol}^{-1}$). In the lubricity tests for NH20 (base for lubricants) and NH140 (base for grease), the parameters RMS, crest factor, and K factor were analyzed. The results for factor K, show that the value obtained from the nonlubricated gear system (187.75) was higher than that for the system lubricated with NH20 (185.16) and NH140 (28.88), and these values are consistent with the lubricant performance tests.

Index terms: degradation kinetics, activation energy, lubricant, thermogravimetry.

INTRODUÇÃO

A busca por novas tecnologias de desenvolvimento, tanto no processo de produção quanto no refino do petróleo, surge com o crescimento industrial. Um dos potenciais produtos obtidos a partir deste processamento são os óleos lubrificantes, compostos por misturas de hidrocarbonetos saturados (isoparafinas/parafinas), cíclicos (naftênicos), aromáticos, naftênico-aromáticos, além de uma pequena fração de compostos não hidrocarbônicos (Rabelo Neto et al., 2004; Petrov et al., 2013; Hourani et al., 2015). A depender da classe hidrocarbônica predominante no óleo-base, este pode ser dividido em dois grupos: parafínicos e naftênicos (Erhart et al., 1996).

A investigação da degradação térmica de óleos lubrificantes vem sendo amplamente abordada na literatura científica, em razão de esses serem constituídos majoritariamente de compostos orgânicos (Rabelo Neto et al., 2004; Lukic et al., 2010; Santos et al., 2007; Amat et al., 2013). Sabe-se que a suscetibilidade à degradação termo-oxidativa dos lubrificantes está relacionada à natureza de seus constituintes (Liu et al., 2015; Heredia-Cancino et al., 2018).

A oxidação de um hidrocarboneto é um processo termicamente induzido e pode ocorrer em duas faixas de temperaturas: baixas ($30\text{--}120^{\circ}\text{C}$) e altas ($> 120^{\circ}\text{C}$). O processo é constituído por quatro etapas principais: indução, propagação, ramificação e término. Na fase inicial, ocorre a formação de radicais livres ($\text{R}\cdot$), originados da reação do oxigênio com a molécula do hidrocarboneto (RH). Uma vez iniciado o processo de oxidação, os radicais aumentam abruptamente sua concentração, e há propagação da cadeia (autocatálise ou propagação). No estágio final, os radicais reagem entre si para formar compostos estáveis (cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos, ésteres, entre outros) (Hourani et al., 2015).

Como mencionado, a oxidação de um óleo mineral é um processo complexo. Logo, compreender sua composição molecular tem sido um desafio para a indústria do petróleo, principalmente durante o processo de refino. Segundo Sharma et al. (2007), a influência composicional do óleo-base para a estabilidade termo-oxidativa e propriedades físico-químicas é determinante.

Diante da importância dos lubrificantes para os setores industrial e automotivo, a degradação térmica e oxidativa desses óleos vem sendo investigada por meio de diferentes técnicas, tais como: calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TG) (Lazaro et al., 2001; Gamlin et al., 2002). Pela DSC não isotérmica, é possível acompanhar o processo de degradação em amplas faixas de temperatura, além de se obterem informações relativas à temperatura máxima de decomposição. Pela termogravimetria, é possível avaliar fenômenos físico-químicos (Shankwalkar & Cruz, 1994) e determinar parâmetros cinéticos e a ordem de reação (Dirion et al., 2008; Paiva et al., 2015).

Outro parâmetro importante para os lubrificantes é o desempenho com relação à redução do atrito entre peças metálicas, pois o desgaste ocorre, normalmente, quando a camada de óleo lubrificante não é espessa o suficiente, gerando maior atrito (Hsieh & Bruno, 2015; Oliveira Jr. et al., 2017).

Assim, o presente trabalho apresenta a cinética de degradação térmica dos óleos naftênicos (NH10, NH20 e NH140) avaliada por termogravimetria (TG), em atmosfera inerte (N_2). Determinaram-se os seguintes parâmetros: a energia de ativação, o fator pré-exponencial e a resistência térmica, de acordo com as normas ASTM E1641-16 e ASTM E1877-17 (Krizanovsky & Mentlik, 1978; Dirion

et al., 2008; Paiva et al., 2015). No que se refere à lubricidade, utilizou-se um sistema mecânico com engrenagens (teste em bancada), para a avaliação dos parâmetros valor da RMS, fator de crista e fator K, para os óleos NH20 (base para lubrificantes) e NH140 (base para graxa) (Bezerra, 2004).

Segundo Almeida (2006), o valor da *root mean square* (RMS) está relacionado à energia do sinal. Assim, a presença de um defeito pode ser diretamente detectada pelo aumento do nível de vibração de uma máquina, e esse aumento do nível de vibração irá se refletir no aumento do valor da RMS. O fator de crista é definido como a razão do nível do pico de vibração pelo nível do valor da RMS, mensurados em uma determinada banda de frequência. O princípio do método é que, em presença de um defeito, o nível de pico aumenta mais rapidamente do que o nível da RMS, elevando assim o fator de crista. Desta forma, para defeitos em estágios iniciais, o fator de crista indica melhor a existência de uma falha (Mitchell, 1993). Com relação ao fator K, tem-se um produto do valor da RMS pelo nível de pico, o que contribui para a detecção de falhas severas em rolamentos e engrenagens (Bezerra, 2004).

MATERIAIS E MÉTODOS

Os óleos naftênicos NH10, NH20 e NH140 foram gentilmente cedidos pela Refinaria Lubrificantes e Derivados do Nordeste (Lubnor), Fortaleza, CE, Brasil. As principais propriedades dos óleos utilizados estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Principais propriedades dos óleos NH10, NH20 e NH140

Parâmetro	Óleo			Método
	NH10	NH20	NH140	
Cor*	0,5	0,5	1,5	MB351 ASTMD1500
Aparência*		Límpido		Visual
Viscosidade a 40 °C* (mm ² s ⁻¹)	10,74	21,76	140,16	NBR 10441 ASTMD445
Rigidez dielétrica (kV)	11,96	11,77	8,77	ASTMD877

* De acordo com ANP (1999).

Método de termogravimetria (TG-DTG)

As curvas (TG-DTG) foram obtidas por meio de uma termobalança da Mettler Toledo (Columbus, Ohio, EUA), modelo TGA/SDTA85, em atmosfera inerte (N₂, 99,99%), ao fluxo de 50 mL min⁻¹, massa de amostra $\cong$ 5 mg, faixa de temperatura de 30-800 °C e taxas de aquecimento de 2,5, 7,5 e 10,0 K min⁻¹.

Método para cinética de degradação térmica (ASTM E1641-16)

Os parâmetros energia de ativação de Arrhenius (Ea) e fator pré-exponencial (A) foram determinados admitindo-se que o processo de decomposição térmica é de primeira ordem, conforme a metodologia da norma ASTM E1641-16 (ASTM, 2016). Os cálculos para Ea foram realizados com iterações matemáticas, de acordo com a Equação 1.

$$E' = - \left(\frac{R}{b} \right) * \left(\frac{\Delta(\log \beta)}{\Delta(1/T)} \right) \quad (1),$$

em que: E' é a energia de ativação estimada (J mol^{-1}); R é a constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); β é a taxa de aquecimento (K min^{-1}); T é a temperatura absoluta (K), b é o parâmetro de iteração (valores disponíveis na norma ASTM E1641-16). Para a primeira iteração, utilizou-se $b = 0,457 \text{ K}^{-1}$.

Após o cálculo da primeira energia de ativação (E'), o valor foi substituído na Equação 2.

$$\frac{E'}{RT_c} \quad (2),$$

em que: T_c é a temperatura a uma taxa de conversão constante. Utilizou-se a taxa de aquecimento do ponto médio entre as taxas de aquecimento analisadas.

O valor obtido na Equação 2 foi reutilizado na Equação 1, e novas iterações foram realizadas até que os valores de energia de ativação (E'), entre iterações sucessivas, não apresentassem diferenças superiores a 1% (ASTM, 2016). O fator pré-exponencial (A) foi determinado pela Equação 3.

$$A = - \left(\frac{\beta'}{E'} \right) * R * \ln(1-\alpha) * 10^a \quad (3),$$

em que: A é o fator pré-exponencial (min^{-1}), β' é a taxa de aquecimento mais próxima do ponto médio das taxas de aquecimento experimentais (K min^{-1}); α é o valor da conversão da decomposição; e a representa a aproximação integral disponível na norma ASTM E1641-16 (ASTM, 2016).

Método para obtenção de resistência térmica (ASTM E1877-17)

A resistência térmica representa a temperatura máxima abaixo da qual o material não sofre alterações em suas propriedades, ao longo de um determinado tempo (ASTM, 2016). O índice térmico relativo (ITR) é a medida da resistência térmica de um determinado material, em comparação a um controle de resistência térmica conhecida (ASTM, 2017). Utilizou-se um tratamento de dados para os valores de energia de ativação, a fim de se obter a curva típica de resistência térmica, bem como o ITR para cada óleo investigado. A resistência térmica, o tempo de vida (t_f) e a temperatura de falha (T_f) – que representa o ITR – foram determinados por meio das Equações 4 e 5 (Krizanovsky & Mentlik, 1978; Paiva et al., 2015; ASTM, 2017).

$$\log t_f = \left(\frac{E}{(2,303RT_f) + \left[\log \left(\frac{E}{R\beta} \right) \right] - a} \right) \quad (4)$$

$$T_f = \frac{E}{\left\{ 2,303R \left[\log t_f - \log \left(\frac{E}{R\beta} \right) + a \right] \right\}} \quad (5)$$

em que: E = energia de ativação (J mol^{-1}).

$$RT_f = R * T_f$$

em que: R é a constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); T_f = temperatura de falha.

$$R\beta = R*\beta$$

em que: R é a constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); β é a taxa de aquecimento (K min^{-1});
 a = aproximação integral disponível na norma ASTM E1641-16

Ensaio de lubricidade em teste de bancada

Para avaliação do desempenho de lubrificação dos óleos NH20 (base para lubrificantes) e NH140 (base para graxas), utilizou-se um sistema mecânico com engrenagens (teste de bancada), para avaliação dos parâmetros valor do RMS, fator de crista e fator K , conforme Figura 1.

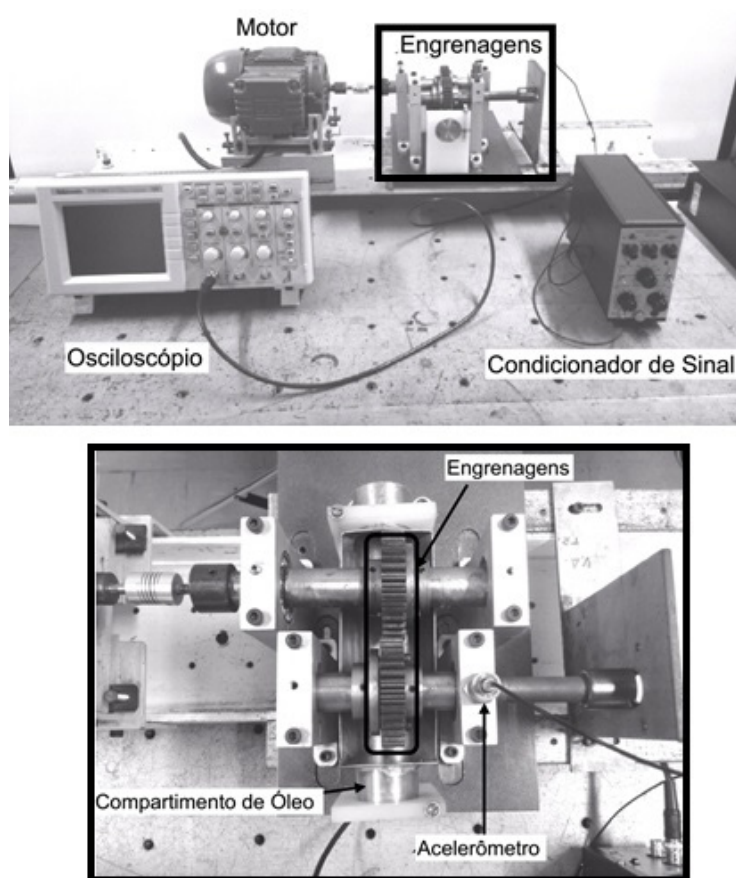


Figura 1. Teste de bancada para ensaio de lubricidade

O sistema foi composto por um motor WEG – tipo indução, trifásico, com potência nominal de 0,5 CV, frequência de 60 Hz, rotação nominal de 1.720 rpm, voltagem de 220/380 V, rendimento de 68%; um variador de frequência; e um sistema mecânico composto por quatro mancais de rolamento, duas engrenagens e um recipiente de óleo para a lubrificação das engrenagens (Figura 1).

Os sinais vibratórios foram obtidos por meio de um acelerômetro que captura o sinal e o envia a um osciloscópio Tektronix TDS 1002 de dois canais, fabricado por iTest Instrumentos de Medição e Automação, São Paulo, SP, Brasil. Fixou-se um intervalo de tempo de 0,0004 s e capturaram-se 2.500 pontos. Em seguida, o sinal foi enviado para um computador, em que os dados foram tratados, tendo-se calculado o RMS, o fator de crista e o fator K , na plataforma MatLab⁶. Trabalhou-se com a frequência do motor em 13 Hz em todos os ensaios.

⁶ <https://www.mathworks.com/products/matlab-online.html>

O valor do RMS nos dá uma estimativa do conteúdo de energia de um sinal vibratório, que é utilizado para estimar a severidade da vibração proveniente da estrutura de uma máquina ou de fatores externos em decorrência de um defeito (Mitchell, 1993). O fator de crista é definido como a razão entre o valor de pico da vibração e o valor do RMS medidos em uma banda de frequência (Mitchell, 1993).

De acordo com o método de determinação do fator de crista para estágios iniciais de um defeito, como por exemplo problemas na lubrificação, o valor de pico aumenta de forma mais acentuada do que o valor do RMS e, conseqüentemente, aumenta o fator de crista. Assim, em estágios iniciais de um defeito, o fator de crista indica de forma mais precisa a existência de falha do sistema (Bezerra, 2004).

No entanto, segundo Bezerra (2004), para falhas em estágios mais avançados, o valor do RMS cresce de forma mais acentuada do que o valor de pico. Assim, o fator de crista apresenta decréscimo em seu valor e não representa de forma satisfatória a indicação de falha (Mitchell, 1993). Neste sentido, o fator K foi determinado para eliminação do referido problema, pois é definido como o produto do valor do RMS pelo valor de pico (Mitchell, 1993; Bezerra, 2004).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Termogravimetria (TG-DTG)

As curvas TG-DTG à taxa de aquecimento 2,5, 7,5 e 10,0 K min⁻¹, em atmosfera inerte (N₂), estão apresentadas nas Figuras 2-4.

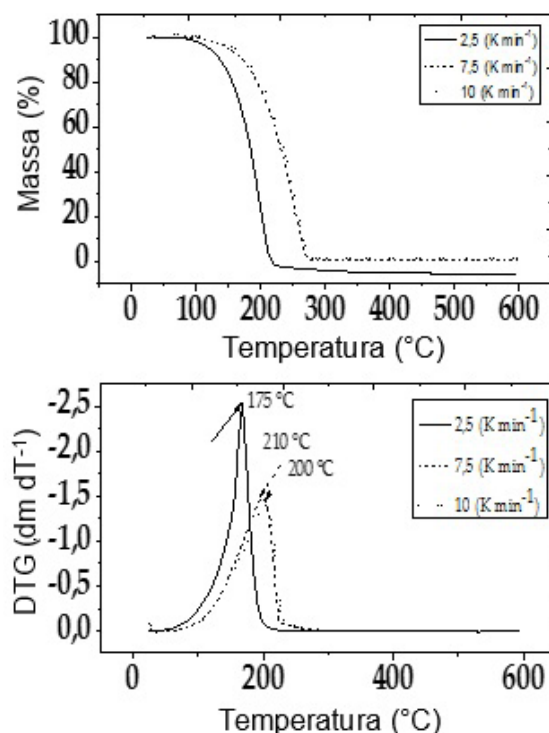


Figura 2. Curvas TG-DTG para o NH10

A degradação térmica dos óleos NH10, NH20 e NH140, nas três taxas de aquecimento, ocorreu em um único estágio, com temperaturas de pico diferenciadas (Figuras 2-4). Segundo Gamlin et al. (2002), um comportamento térmico similar para óleos-base foi observado em seu trabalho. Verifica-se

ainda que o evento de degradação térmica, em todos os óleos, finalizou a temperaturas superiores a 150 °C, em todas as taxas de aquecimento. Os parâmetros térmicos extraídos das curvas TG-DTG estão expostos na Tabela 2.

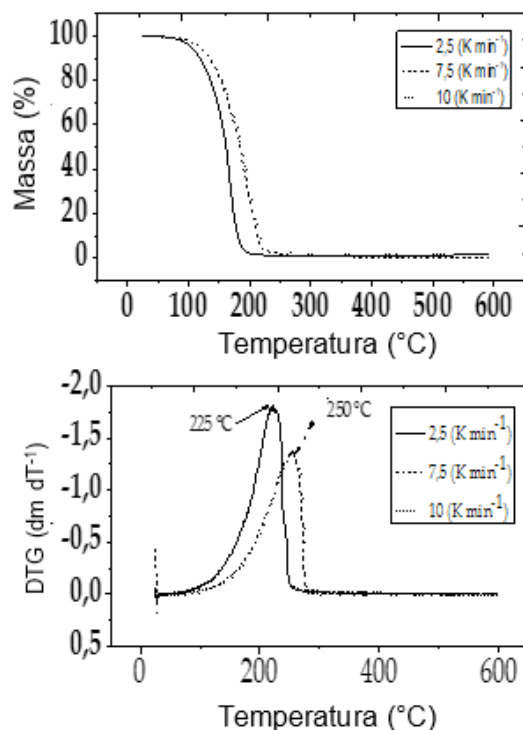


Figura 3. Curvas TG-DTG para o NH20

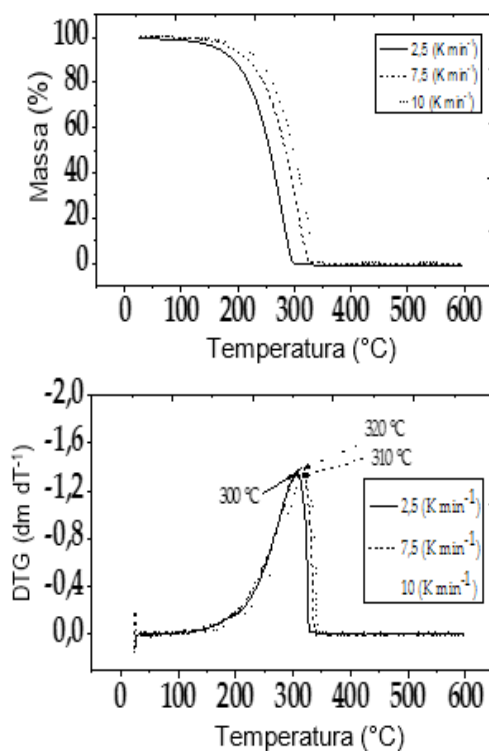


Figura 4. Curvas TG-DTG para o NH140

Tabela 2. Parâmetros térmicos extraídos das curvas TG-DTG dos óleos NH10, NH20 e NH140.

Óleo	NH10				NH20				NH140			
β^*	T_{on} K	T_{final} K	ΔT K	T_{pico} K	T_{on} K	T_{final} K	ΔT K	T_{pico} K	T_{on} K	T_{final} K	ΔT K	T_{pico} K
2,5	75,0	237,5	162,5	175	75,0	237,5	162,5	225	125,0	300,0	175,0	300,0
7,5	87,5	287,5	200,0	200	112,5	275,0	162,5	250	150,0	337,5	187,5	310,0
10,0	87,5	287,5	200,0	210	112,5	275,0	162,5	250	175,0	350,0	175,0	320,0

*Taxa de aquecimento (K min⁻¹).

Observa-se que o óleo NH140 apresentou as maiores T_{on} (K) e T_{pico} (K), em todas as taxas de aquecimento (Tabela 2 e Figuras 2-4). Com base em dados da literatura (Gamlin et al., 2002; Santos et al., 2007; Maia et al., 2012), essas diferenças de temperatura (on e de pico) podem estar relacionadas às diferentes composições químicas de cada óleo mineral. A maior temperatura de pico foi observada para o NH140 em razão, provavelmente, de sua alta viscosidade, em comparação às demais amostras. De fato, Gamlin et al. (2002) mostra que óleos com viscosidade mais alta degradam a temperaturas superiores às de óleos de baixa viscosidade. Pesquisas realizadas com diferentes óleos minerais, submetidos a diferentes condições de envelhecimento, têm mostrado o efeito da temperatura na viscosidade (Fofana et al., 2014).

Cinética de degradação térmica (ASTM E1641-16)

As temperaturas absolutas, utilizadas na construção gráfica de $\log \beta$ versus $10^3/T$ (K⁻¹) (Tabela 3), foram obtidas a partir das curvas termogravimétricas para a conversão constante ($\alpha=0,05$) (Flynn & Wall, 1966; Dirion et al., 2008; Tomassetti et al., 2013; Paiva et al., 2015).

Tabela 3. Parâmetros térmicos dos óleos NH10, NH20 e NH140 para a conversão de $\alpha=0,05$.

Óleo	NH10			NH20			NH140		
β^*	$\log \beta$	T (°C)	$10^3/T$ (K ⁻¹)	$\log \beta$	T/°C	$10^3/T$ (K ⁻¹)	$\log \beta$	T/°C	$10^3/T$ (K ⁻¹)
2,5	0,40	104,84	2,65	0,40	120,67	2,54	0,40	164,35	2,29
7,5	0,88	120,26	2,54	0,88	151,03	2,36	0,88	189,85	2,16
10,0	1,00	120,40	2,54	1,00	160,35	2,31	1,00	211,55	2,06

*Taxa de aquecimento (K min⁻¹).

A relação entre o $\log \beta$ e a temperatura absoluta $10^3/T$ (K⁻¹), para todos os óleos, foi encontrada conforme Figura 5.

O cálculo da energia de ativação foi obtido pela Equação 1, por meio dos coeficientes angulares obtidos para cada taxa de aquecimento (β), conforme relação gráfica apresentada na Figura 5. O estudo de Paiva et al. (2015) apresenta detalhes da metodologia de cálculo da ASTM E1641-16.

Os resultados obtidos para a energia de ativação dos óleos minerais avaliados, indicaram a seguinte ordem: NH10 (92,974 kJ mol⁻¹) > NH140 (45,282 kJ mol⁻¹) > NH20 (42,256 kJ mol⁻¹). Estudos cinéticos sobre óleos minerais reportam valores de energia de ativação entre 40 e 102 kJ×mol⁻¹ (Koh & Butt, 1995; Adhvaryu et al., 1998; Natarajan et al., 2000; Dumitran et al., 2014). Resultados experimentais mostram que, a energia de ativação pode estar relacionada ao grau de envelhecimento de um determinado material, como também a parâmetros críticos do processo degradativo, tais como: temperaturas iniciais de oxidação (T_{on}), tempo de indução oxidativo (TIO), concentrações de antioxidantes (C_{oi}), entre outros (Machado et al., 2013; Dumitran et al., 2014).

Os parâmetros para obtenção da cinética de degradação dos óleos NH10, NH20 e NH140 estão apresentados na Tabela 4.

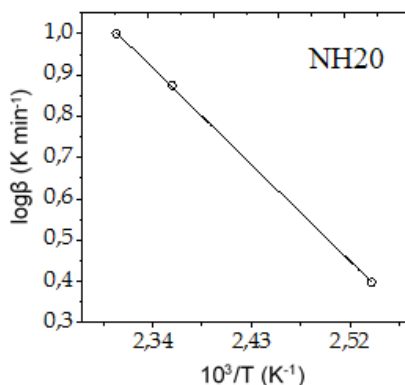


Figura 5. Relação entre $\log\beta$ versus $10^3/T$ (K^{-1}), para o óleo NH20.

Tabela 4 - Parâmetros para o cálculo da energia de ativação dos óleos NH10, NH20 e NH140

Iterações	Coefficiente ($K \min^{-1}$)	b (K^{-1})	Ea ($kJ \ mol^{-1}$)	Tc (K)	E/RT	Ea** ($kJ \ mol^{-1}$)	R ²
NH10							
1 ^a	$-5,19 \cdot 10^3$	0,4570	94,419	393,26	28,870		
2 ^a	*	0,46326	93,143	393,26	284,880		
3 ^a	*	0,4640	92,994	393,26	284,400	92,974	0,9286
4 ^a	*	0,4641	92,974	393,26	284,350		
5 ^a	*	0,4641	92,974	393,26			
NH20							
1 ^a	$-2,599 \cdot 10^3$	0,4570	47,282	424,03	134,120		
2 ^a	*	0,4975	43,443	424,03	12,320		
3 ^a	*	0,5034	42,924	424,03	121,750	42,856	0,9997
4 ^a	*	0,5041	42,864	424,03	121,588		
5 ^a	*	0,5042	42,856	424,03			
NH140							
1 ^a	$-2,758 \cdot 10^3$	0,4570	50,175	462,85	130,380		
2 ^a	*	0,4997	45,887	462,85	119,246		
3 ^a	*	0,5054	45,37	462,85	117,900	45,282	0,8774
4 ^a	*	0,5062	45,298	462,85	117,700		
5 ^a	*	0,50638	45,282	462,85			

*Mesmo valor obtido na 1.^a iteração.

**Energia de ativação refinada.

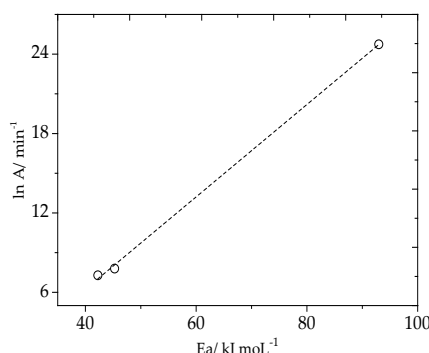
Utilizou-se a energia de ativação refinada (E_a), obtida a partir da Equação 1 (conforme Tabela 4), assim como a curva de perda de massa, para a taxa de aquecimento (β) próxima ao ponto médio das taxas de aquecimento experimentais ($7,5 \ K \ min^{-1}$). O valor de “a” (constante de integração numérica) foi obtido por interpolação, conforme dados dispostos na ASTM E1641-16 (ASTM, 2016).

Os parâmetros utilizados para a determinação do fator pré-exponencial, obtido a partir da Equação 3 para todos os óleos investigados, estão na Tabela 5.

Tabela 5. Parâmetros para a determinação do fator pré-exponencial (A) para os óleos NH10, NH20 e NH140

Óleo	Parâmetro					
	β (K min ⁻¹)	α (%)	Ea (kJ mol ⁻¹)	a	A	ln A
NH10	7,5	0,05	92,974	152,084	$5,56 \times 10^{10}$	247,412
NH20			42,856	75,124	$2,43 \times 10^3$	77,949
NH140			45,282	73,168	$1,46 \times 10^3$	72,895

Uma relação linear entre a energia de ativação (Ea) e o fator pré-exponencial (A), para todas as taxas de aquecimento, foi encontrada conforme Figura 6. O coeficiente de correlação foi de $R^2 > 0,9985$, e a raiz quadrada do desvio quadrado médio dos pontos da linha de regressão foi $S_y = 0,15209$. A relação linear indica que a degradação térmica dos óleos comportou-se como uma reação de primeira ordem.

**Figura 6.** Fator pré-exponencial *versus* energia de ativação para os óleos NH10, NH20 e NH140.

Resistência térmica (ASTM E1877–17)

A resistência térmica de um material se define como a temperatura máxima abaixo da qual esse material não sofre alterações significativas de propriedades físico-químicas. No presente estudo, utilizou-se um tempo de falha (t_f) de 60.000 horas, conforme ASTM E1877–17, para a determinação da resistência térmica ou temperatura de falha (T_f) dos óleos NH10, NH20 e NH140 (Paiva et al., 2015; ASTM, 2017).

O uso da energia de ativação, obtida pelo método empregado no presente estudo (ASTM, 2016), foi satisfatório para a determinação das resistências térmicas dos óleos minerais, conforme Figura 7 [$T_f(\text{NH10}) > T_f(\text{NH20}) > T_f(\text{NH140})$].

De fato, estudos cinéticos sobre degradação, com uso de diferentes metodologias (Celina et al., 2006; Dumitran et al., 2014; Paiva et al., 2015) mostram que a energia de ativação de um determinado processo de degradação, a uma dada conversão, pode ser utilizada para justificar transformações nas propriedades físico-químicas de óleos minerais – como umidade, valor de peróxido, turbidez, resistência, resistividade, condutividade, partículas suspensas, etc. –, quando submetidos a diferentes condições de envelhecimento e degradação (Poovamma et al., 1994; Fofana et al., 2014).

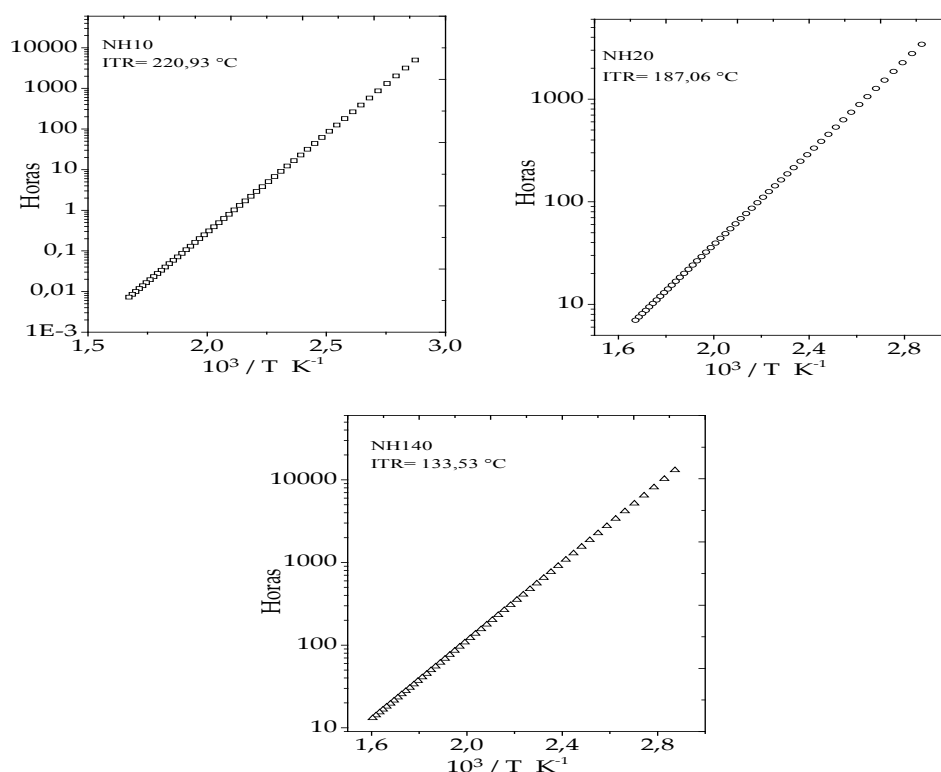


Figura 7. Resistência térmica dos óleos NH10, NH20 e NH140, para a conversão de $\alpha = 0,05$.

Ensaio de lubrificidade em teste de bancada

Os resultados dos parâmetros valor da RMS, fator de crista e fator K, para os óleos NH20 e NH140, por serem os óleos-base para lubrificante e graxa, estão na Tabela 6. O NH10 não foi utilizado nesse ensaio, por ser um substrato naftênico base para óleo isolante.

Tabela 6. Resultados dos parâmetros valor da RMS, fator de crista e fator K para os óleos NH20 e NH140

Parâmetro	Sistema sem lubrificante	NH20	NH140	Parecer
Valor da RMS	4,92	4,43	1,13	Consistente
Fator de crista	12,69	11,28	10,62	Consistente
Fator K	187,75	185,16	28,88	Consistente

O uso dos óleos NH20 e NH140, teste de bancada que simula o uso de engrenagens por máquinas rotativas, reduziu consideravelmente a vibração do sistema, especialmente no que tange à energia de vibração, fazendo com que o sistema ficasse menos ruidoso, já que havia menos sinais de efeitos dissipativos ao usar os óleos.

O uso de lubrificantes para avaliar o efeito da lubrificidade na transmissão de movimento por engrenagens mostrou resultados satisfatórios, visto que os sinais de vibração se reduziram, em comparação ao sistema sem óleo. Os valores dos indicadores analisados (RMS, fator K e fator de crista) apresentaram resultados diferentes para o sistema na presença e ausência de lubrificação. Assim, pode-se inferir que o teste de bancada foi eficaz para medições do desempenho lubrificante dos óleos avaliados.

O uso de lubrificante proporcionou uma redução de até 77% do valor da RMS, a qual está diretamente ligada à quantidade de energia de vibração. De acordo com os resultados dos parâmetros

valor da RMS, fator de crista e fator K, observou-se que a bancada de teste foi eficaz na identificação do sistema com ou sem lubrificação.

CONCLUSÃO

A metodologia empregada para a determinação da energia de ativação para a degradação térmica dos óleos, supondo-se cinética de primeira ordem e cálculo das resistências térmicas, é satisfatória.

O óleo NH10 apresenta a resistência térmica maior (220,93 °C) e a energia de ativação mais alta (92,974 kJ mol⁻¹), pois é aproximadamente duas vezes superior à energia de ativação do NH20 (42,856 kJ mol⁻¹) e NH140 (45,282 kJ mol⁻¹).

A aplicabilidade da análise termogravimétrica para a estimativa dos parâmetros cinéticos (energia de ativação e fator pré-exponencial) é rápida, prática e eficiente, em comparação aos métodos tradicionais de envelhecimento térmico acelerado, os quais requerem longos períodos de ensaio (horas ou dias), uma vez que simulam as condições de utilização dos óleos minerais, ou seja, trabalham com temperaturas inferiores aos ensaios termogravimétricos.

O uso do teste de bancada para os ensaios de lubrificação também é satisfatório, pois é capaz de captar os diferentes sinais de transmissão de movimento das engrenagens, em presença ou ausência de lubrificante.

Os indicadores analisados valor da RMS, fator K e fator de crista apresentam resultados diferentes para o cenário sistema/com lubrificante ou sistema/sem lubrificante; e a presença do lubrificante proporciona redução de até 77% do valor da RMS, a qual está diretamente ligada à quantidade de energia de vibração.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo apoio financeiro (Processos 406697/2013-2 e 459355/2014-7); à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES); à Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP); e ao Larbio (Laboratório de Referência em Biocombustíveis Exedito José de Sá Parente), pelas análises dos óleos.

REFERÊNCIAS

- ADHVARYU, A.; PEREZ, J.M.; SINGH, I.D.; TYAGI, O.S. Spectroscopic studies of oxidative degradation of base oils. **Energy & Fuels**, v.12, p.1369-1374, 1998. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef980134m>.
- ANP. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (Brasil). Portaria ANP nº 129, de 30 de julho de 1999. Estabelece o Regulamento Técnico ANP nº 04/99, que especifica os óleos lubrificantes básicos de origem nacional ou importado para comercialização em território nacional. Diário Oficial da União, 2 ago. 1999. Republicada DOU 30.9.1999. Revogada pela Resolução ANP nº 669, de 17.2.2017 – DOU 20.2.2017. Disponível em: <<http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/portarias-anp/tecnicas/1999/julho&item=panp-129--1999>>. Acesso em: 23 maio 2019.
- ALMEIDA, R.G.T. de. **Estudo da relação entre viscosidade do lubrificante e vibração em uma caixa de engrenagens**. 2006. 139p. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo.
- AMAT, S.; BRAHAM, Z.; LE DRÉAU, Y.; KISTER, J.; DUPUY, N. Simulated aging of lubricant oils by chemometric treatment of infrared spectra: potential antioxidant properties of sulfur structures. **Talanta**, v.107, p.219-224, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.12.051>.
- ASTM. American Society for Testing and Materials. **ASTM E1641-16**: Standard Test Method for Decomposition kinetics by thermogravimetry using the Ozawa/Flynn/Wall Method. West Conshohocken: ASTM International, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1520/E1641-16>.

- ASTM. American Society for Testing and Materials. **ASTM E1877-17**: Standard practice for calculating thermal endurance of materials from thermogravimetric decomposition data. Conshohocken: ASTM International, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1520/E1877-17>.
- BEZERRA, R. de A. **Deteção de falhas em rolamentos por análise de vibração**. 2004. 132p. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- CELINA, M.; TRUJILLO, A.B.; GILLEN, K.T.; MINIER, L.M. Chemiluminescence as a condition monitoring method for thermal aging and lifetime prediction of an HTPB elastomer. **Polymer Degradation and Stability**, v.91, p.2365-2374, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.04.004>.
- DIRION, J.-L.; REVERTE, C.; CABASSUD, M. Kinetic parameter estimation from TGA: optimal design of TGA experiments. **Chemical Engineering Research and Design**, v.86, p.618-625, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2008.02.001>.
- DUMITRAN, L.M.; SETNESCU, R.; NOTINGHER, P.V.; BADICU, L.V.; SETNESCU, T. Method for lifetime estimation of power transformer mineral oil. **Fuel**, v.117, p.756-762, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.10.002>.
- ERHART, L.; REY, E.; SUTTER, H. Recherches nouvelles concernant les huiles isolantes à l'aide des méthodes chromatographiques modernes. In: CIGRE SESSION 1996, Paris, 1996. **Proceedings**. Paris: [s.n.], 1996. p.21.
- FLYNN, J.H.; WALL, L.A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Letters**, v.4, p.323-328, 1966. DOI: <https://doi.org/10.1002/pol.1966.110040504>.
- FOFANA, I.; BOUSLIMI, Y.; HEMMATJOU, H.; VOLAT, C.; TAHIRI, K. Relationship between static electrification of transformer oils with turbidity and spectrophotometry measurements. **Electrical Power and Energy Systems**, v.54, p.38-44, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijepes.2013.06.037>.
- 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. **Thermochimica Acta**, v.392-393, p.357-369, 2002. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(02\)00121-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00121-1).
- HEREDIA-CANCINO, J.A.; RAMEZANI, M.; ÁLVARES-RAMOS, M.E. Effect of degradation on tribological performance of engine lubricants at elevated temperatures. **Tribology International**, v.124, p.230-237, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2018.04.015>.
- HOURLANI, N.; MULLER, H.; ADAM, F.M.; PANDA, S.K.; WITT, M.; AL-HAJJI, A.A.; SARATHY, S.M. Structural level characterization of base oils using advanced analytical techniques. **Energy & Fuels**, v.29, p.2962-2970, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00038>.
- HSIEH, P.Y.; BRUNO, T.J. A perspective on the origin of lubricity in petroleum distillate motor fuels. **Fuel Processing Technology**, v.129, p.52-60, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.08.012>.
- KOH, C.-S.; BUTT, J.B. Experimental and modeling study of kinetics and selectivity in the oxidation of a poly(α -olefin) lubricant. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.34, p.524-535, 1995. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie00041a013>.
- KRIZANOVSKY, L.; MENTLIK, V. The use of thermal analysis to predict thermal life of organic electrical insulating materials. **Journal of Thermal Analysis**, v.13, p.571-580, 1978. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01912396>.
- LAZARO, M.-J.; MOLINER, R.; SUELVE, I.; HEROD, A.A.; KANDIYOTI, R. Characterisation of tars from the co-pyrolysis of waste lubricating oils with coal. **Fuel**, v.80, p.179-194, 2001. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00084-3](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00084-3).
- LIU, Z.; SHARMA, B.K.; ERHAN, S.Z.; BISWAS, A.; WANG, R.; SCHUMAN, T.P. Oxidation and low temperature stability of polymerized soybean oil-based lubricants. **Thermochimica Acta**, v.601, p.9-16, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.12.010>.
- LUKIC, J.M.; MILOSAVLJEVIC, S.B.; ORLOVIC, A.M. Degradation of the insulating system of power transformers by copper sulfide deposition: Influence of oil oxidation and presence of metal passivator. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.49, p.9600-9608, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie1013458>.
- MACHADO, Y.L.; TELES, U.M.; DANTAS NETO, A.A.; DANTAS, T.N.C.; FONSECA, J.L.C. Determination of antioxidant depletion kinetics using ASTM D 7545 as the accelerated oxidation method. **Fuel**, v.112, p.172-177, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.04.080>.
- MAIA, F.J.N.; RIBEIRO, V.G.P.; LOMONACO, D.; LUNA, F.M.T.; MAZZETTO, S.E. Synthesis of a new thiophosphorylated compound derived from cashew nut shell liquid and study of its antioxidant activity. **Industrial Crops and Products**, v.36, p.271-275, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.10.019>.
- MITCHELL, J.S. **An introduction to machinery analysis and monitoring**. 2nd ed. Oklahoma: Pennwell Books, 1993. 566p.
- NATARAJAN, S.; OLSON, W.W.; ABRAHAM, M.A. Reaction pathways and kinetics in the degradation of forging lubricants. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.39, p.2837-2842, 2000. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie9909237>.
- OLIVEIRA JR., J.J.; FARIAS, A.C.M. de; ALVES, S.M. Evaluation of the biodiesel fuels lubricity using vibration signals and multiresolution analysis. **Tribology International**, v.109, p.104-113, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2016.12.031>.
- PAIVA, G.M.S.; FREITAS, A.R.; NOBRE, F.X.; LEITE, C.M.S.; MATOS, J.M.E.; RIOS, M.A.S. Kinetic and thermal stability study of hydrogenated cardanol and alkylated hydrogenated cardanol. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.120, p.1617-1625, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-015-4528-x>.

- PETROV, S.M.; KAYUKOVA, G.P.; ABDRAFIKOVA, I.M.; ROMANOV, G.V. Oils and lubricants based on high-viscosity heavy crude oil from the Ashal'chinskoe field. **Chemistry and Technology of Fuels and Oils**, v.49, p.333-341, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10553-013-0450-8>.
- POOVAMMA, P.K.; JAGADISH, R.; DWARAKANATH, K. Investigation on static electrification characteristics of transformer oil. **Journal of Electrostatics**, v.33, p.1-14, 1994. DOI: [https://doi.org/10.1016/0304-3886\(94\)90060-4](https://doi.org/10.1016/0304-3886(94)90060-4).
- RABELO NETO, R.C.; LIMA, D.O.; PINHEIRO, T.D.S.; ALMEIDA, R.F.; DANTAS, T.N.C.; DANTAS, M.S.G.; ARAÚJO, M.A.S.; CAVALCANTE JR., C.L.; AZEVEDO, D.C.S. Thermo-oxidative stability of mineral naphthenic insulating oils: combined effect of antioxidants and metal passivator. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.43, p.7428-7434, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie049645o>.
- SANTOS, J.C.O.; LIMA, L.N.; SANTOS, I.M.G.; SOUZA, A.G. Thermal, spectroscopic and rheological study of mineral base lubricating oils. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.87, p.639-643, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-006-7773-1>.
- SHANKWALKAR, S.G.; CRUZ, C. Thermal degradation and weight loss characteristics of commercial phosphate esters. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.33, p.740-743, 1994. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie00027a038>.
- SHARMA, B.K.; PEREZ, J.M.; ERHAN, S.Z. Soybean oil-based lubricants: A search for synergistic antioxidants. **Energy & Fuels**, v.21, p.2408-2414, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef0605854>.
- TOMASSETTI, M.; FAVERO, G.; CAMPANELLA, L. Kinetic thermal analytical study of saturated mono-, di- and tri-glycerides. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.112, p.519-527, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2821-5>.