



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA OXIDATIVA
DE GRAXAS LUBRIFICANTES**

TESE DE DOUTORADO

Lenilde Mérgia Ribeiro Lima

João Pessoa – PB
2009

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA OXIDATIVA DE
GRAXAS LUBRIFICANTES**

Lenilde Mérgia Ribeiro Lima

Tese de Doutorado submetida ao Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

**Orientadores: Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza
Prof. Dr. José Carlos Oliveira Santos**

João Pessoa – PB
2009

L732e Lima, Lenilde Mérgia Ribeiro.
Estudo da degradação térmica oxidativa de graxas
lubrificantes/ Lenilde Mérgia Ribeiro Lima. – João Pessoa, 2009.
123f. :il.
Orientadores: Antônio Gouveia de Souza e José Carlos
Oliveira Santos.
Tese (Doutorado) – UFPb - CCEN

1.Graxas lubrificantes . 2. Degradação - Óleo. 3. Oxidação –
Estabilidade.

UFPb/BC

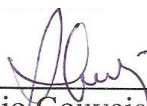
CDU: 665.765 (043)

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA OXIDATIVA DE GRAXAS LUBRIFICANTES

Lenilde Mérgia Ribeiro Lima

Tese de Doutorado submetida ao
Centro de Ciências Exatas e da
Natureza da Universidade Federal da
Paraíba, como parte dos requisitos
para obtenção do título de Doutor em
Química.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza
Orientador/Presidente



Prof. Dr. José Carlos Oliveira Santos
2º. Orientador




Prof. Dr. Carlos Emmerson Ferreira Costa
Examinador



Profa. Dra. Crislene Rodrigues da Silva Moraes
Examinadora



Profa. Dra. Ieda Maria Garcia dos Santos
Examinadora



Prof. Dr. José Régis Botelho
Examinador

A Deus.

***A meus pais, Diva Ribeiro de
Lima e José Dário de Lima.***

***À minha irmã, Lígia Maria
Ribeiro Lima.***

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza, pela confiança, paciência, disponibilidade e acessibilidade sempre que precisei.

Ao meu 2^o orientador, Prof. Dr. José Carlos Oliveira Santos, pela colaboração na elaboração do projeto de tese.

À coordenação do programa de pós-graduação em Química, na pessoa da Prof^a Dra. Regiane de Cássia M. U. de Araújo, pela competência com que tem conduzido o curso de doutorado em Química.

A meus pais, meus anjos da guarda, pela formação sólida e pela oportunidade de me concederem o conhecimento.

À minha irmã Lígia, minha melhor amiga e incentivadora, sempre acreditando, apostando e ajudando em cada projeto novo que encaro. Mais um anjo da guarda na minha vida.

Ao meu cunhado Carlos, pelo incentivo e por acreditar no meu potencial. Obrigada por cuidar do meu maior tesouro: minha família.

À Prof^a Dra. Odelsia Leonor Sánchez de Alsina, coordenadora do Laboratório de Transferência de Calor e Massa em Meios Porosos e Sistemas Particulados, da Unidade Acadêmica de Engenharia Química – UFCG, por me ter cedido o espaço físico para que eu realizasse meus experimentos.

À Prof^a Dra. Ieda Garcia, sempre disponível e disposta a ajudar e ensinar nos momentos em que precisei.

Ao Prof. Dr. José Régis Botelho, pela ajuda na interpretação dos espectros.

Aos técnicos de laboratório, Eng^a Lúcia e Rogério, pela realização da análise térmica e espectroscopia de absorção na região do infravermelho, respectivamente.

Às minhas alunas Marinalva e Valdicleide, minhas assistentes assíduas na obtenção dos dados experimentais.

À Prof^a Dra. Crislene Rodrigues, competente profissional e uma amiga com quem pude contar para esclarecer algumas dúvidas referentes a este trabalho.

Ao LTF, nas pessoas do Prof. Dr. Marcelo Sobral e do técnico Vicente C. de Oliveira, pelos resultados de espectroscopia de ressonância magnética nuclear.

A João, da hialotecnia (UFPB), que produziu os conectores que me foram tão úteis nos experimentos.

À Prof^a Dra. Soraya Alves de Moraes, uma amiga de jornada.

A Marquinhos Feitosa, um grande amigo que encontrei neste doutorado. Obrigada por realizar algumas análises e por passar informações valiosas a respeito do meu trabalho.

Aos meus amigos do doutorado Geuza, Manoel e Raul, por toda ajuda que me deram.

A Fagner, por ter me hospedado inúmeras vezes na casa dele quando precisei ficar em João Pessoa.

Aos secretários da coordenação do programa de pós-graduação em Química, nas pessoas de Marcos Pequeno, que tenta (e quase sempre consegue) resolver qualquer problema na coordenação e Glorinha, que sempre me tratou com muito carinho.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), pelo auxílio financeiro para que eu pudesse desenvolver este projeto.

A todos que contribuíram para a produção deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

RESUMO

ABSTRACT

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 OBJETIVO GERAL	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	4
3.1 LUBRIFICAÇÃO	4
3.2 TIPOS DE LUBRIFICANTES	5
3.3 COMPOSIÇÃO DAS GRAXAS LUBRIFICANTES	6
3.4 PROPRIEDADES DOS LUBRIFICANTES	7
3.5 PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DAS GRAXAS LUBRIFICANTES	8
3.6 INFLUÊNCIA DE ADITIVOS	9
3.6.1 Graxas Lubrificantes à Base de Sabão de Cálcio	10
3.6.2 Graxas Lubrificantes à Base de Sabão de Lítio	11
3.7 ESTABILIDADE OXIDATIVA	11
3.7.1 Fatores que Influenciam a Estabilidade Oxidativa	12
3.7.2 Estabilidade Oxidativa de Graxas Lubrificantes	12
3.7.3 Métodos para Determinação da Estabilidade Oxidativa de Graxas Lubrificantes	14
4 METODOLOGIA	18
4.1 MATERIAL UTILIZADO	18
4.1.1 Graxas Lubrificantes	18
4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	19
4.3 DEGRADAÇÃO TÉRMICA	20

4.4 CARACTERIZAÇÃO	21
4.4.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	21
4.4.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	21
4.5 ANÁLISE TÉRMICA	23
4.5.1 Termogravimetria (TG)	23
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
5.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	24
5.2 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)	30
5.2.1 Ressonância Magnética Nuclear de ^1H	30
5.2.2 Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C	35
5.3 ANÁLISE TÉRMICA	39
5.3.1 Influência da Temperatura	40
5.3.2 Influência da Atmosfera	57
5.3.3 Influência da Razão de Aquecimento	63
5.3.4 Influência do Tempo	65
6 CONCLUSÕES	69
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	70
REFERÊNCIAS	71
APÊNDICES	75
APÊNDICE A – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de cálcio e à base de sabão de lítio, em atmosfera de nitrogênio, a razões de aquecimento de 10 e 20 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$	76
APÊNDICE B – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de cálcio e à base de sabão de lítio, em atmosfera de oxigênio, a razões de aquecimento de 10 e 20 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$	78

APÊNDICE C – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de cálcio e à base de sabão de lítio, referentes à Influência da Atmosfera	80
APÊNDICE D – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de cálcio e à base de sabão de lítio, referentes à Influência da Razão de Aquecimento	84
APÊNDICE E – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de cálcio e à base de sabão de lítio, referentes à Influência do Tempo	88
APÊNDICE F – Curvas Termogravimétricas referentes à análise térmica realizadas com as graxas lubrificantes à base de sabão de cálcio e de sabão de lítio	92
APÊNDICE G – PUBLICAÇÃO	120

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1 – Mecanismo de degradação de lubrificantes	13
FIGURA 4.1 – Fluxograma das técnicas utilizadas para análise das graxas lubrificantes	19
FIGURA 4.2 – Sistema usado no processo de degradação das graxas lubrificantes	20
FIGURA 5.1 – Espectros na região do infravermelho da graxa lubrificante à base de sabão de cálcio não degradada e submetida à degradação a diferentes temperaturas durante 1 hora	25
FIGURA 5.2 – Espectros na região do infravermelho da graxa lubrificante à base de sabão de cálcio não degradada e submetida à degradação a diferentes temperaturas durante 6 horas	26
FIGURA 5.3 – Espectros na região do infravermelho da graxa lubrificante à base de sabão de lítio não degradada e submetida à degradação a diferentes temperaturas durante 1 hora	27
FIGURA 5.4 – Espectros na região do infravermelho da graxa lubrificante à base de sabão de lítio não degradada e submetida à degradação a diferentes temperaturas durante 6 horas	29
FIGURA 5.5 – Espectro de ressonância magnética nuclear de próton da graxa à base de sabão de cálcio	31
FIGURA 5.6 – Espectro de ressonância magnética nuclear de próton da graxa à base de sabão de cálcio submetida à degradação na temperatura de 170 °C durante 1 hora	32
FIGURA 5.7 – Espectro de ressonância magnética nuclear de próton da graxa à base de sabão de lítio não degradada	33
FIGURA 5.8 – Espectro de ressonância magnética nuclear de próton da graxa à base de sabão de lítio submetida à degradação na temperatura de 170 °C durante 1 hora	34

FIGURA 5.9 – Espectro de ressonância magnética nuclear de próton da graxa à base de sabão de lítio submetida à degradação na temperatura de 170 °C durante 6 horas	35
FIGURA 5.10 – Espectro de ressonância magnética nuclear de carbono da graxa à base de sabão de cálcio não degradada	36
FIGURA 5.11 – Espectro de ressonância magnética nuclear de próton da graxa à base de sabão de cálcio submetida à degradação na temperatura de 170 °C durante 1 hora	37
FIGURA 5.12 – Espectro de ressonância magnética nuclear de próton da graxa à base de sabão de lítio não degradada	38
FIGURA 5.13 – Espectro de ressonância magnética nuclear de próton da graxa à base de sabão de lítio submetida à degradação na temperatura de 170 °C durante 1 hora	38
FIGURA 5.14 – Espectro de ressonância magnética nuclear de próton da graxa à base de sabão de lítio submetida à degradação na temperatura de 170 °C durante 6 horas	39
FIGURA 5.15 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de cálcio, em atmosfera de nitrogênio, à razão de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹ : (a) Submetida à degradação durante 1 hora; (b) Submetida à degradação durante 6 horas	40
FIGURA 5.16 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de cálcio, em atmosfera de oxigênio, à razão de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹ : (a) Submetida à degradação durante 1 hora; (b) Submetida à degradação durante 6 horas	47
FIGURA 5.17 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de lítio, em atmosfera de nitrogênio, à razão de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹ : (a) Submetida à degradação durante 1 hora; (b) Submetida à degradação durante 6 horas	50

FIGURA 5.18 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de lítio, em atmosfera de oxigênio, à razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$: (a) Submetida à degradação durante 1 hora; (b) Submetida à degradação durante 6 horas	54
FIGURA 5.19 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de cálcio não degradadas, em atmosferas de nitrogênio e de oxigênio: (a) À razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; (b) À razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	57
FIGURA 5.20 –Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de cálcio submetida à degradação a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, em atmosferas de nitrogênio e de oxigênio: (a) À razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; (b) À razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	58
FIGURA 5.21 –Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de cálcio submetida à degradação a $210\text{ }^{\circ}\text{C}$, em atmosferas de nitrogênio e de oxigênio: (a) À razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; (b) À razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	59
FIGURA 5.22 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de lítio não degradadas, em atmosferas de nitrogênio e de oxigênio: (a) À razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; (b) À razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	60
FIGURA 5.23 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de lítio submetida à degradação a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, em atmosferas de nitrogênio e de oxigênio: (a) À razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; (b) À razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	61
FIGURA 5.24 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de lítio submetida à degradação a $210\text{ }^{\circ}\text{C}$, em atmosferas de nitrogênio e de oxigênio: (a) À razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; (b) À razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	62

- FIGURA 5.25 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de cálcio não degradadas, a razões de aquecimento de 10 e 20 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$: (a) em atmosfera de nitrogênio (b) em atmosfera de oxigênio 63
- FIGURA 5.26 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de lítio não degradadas, a razões de aquecimento de 10 e 20 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$: (a) em atmosfera de nitrogênio (b) em atmosfera de oxigênio ... 64
- FIGURA 5.27 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de cálcio submetidas à degradação à temperatura de 150 $^{\circ}\text{C}$, à razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, degradadas durante 1 e 6 h: (a) em atmosfera de nitrogênio; (b) em atmosfera de oxigênio 65
- FIGURA 5.28 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de lítio submetidas à degradação à temperatura de 150 $^{\circ}\text{C}$, à razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, degradadas durante 1 e 6 h: (a) em atmosfera de nitrogênio; (b) em atmosfera de oxigênio 66
- FIGURA 5.29 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de cálcio submetidas à degradação à temperatura de 150 $^{\circ}\text{C}$, à razão de aquecimento de 20 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, degradadas durante 1 e 6 h: (a) em atmosfera de nitrogênio; (b) em atmosfera de oxigênio 67
- FIGURA 5.30 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de lítio submetidas à degradação à temperatura de 150 $^{\circ}\text{C}$, à razão de aquecimento de 20 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, degradadas durante 1 e 6 h: (a) em atmosfera de nitrogênio; (b) em atmosfera de oxigênio 67

LISTA DE TABELAS

TABELA 5.1 – Resultado da análise termogravimétrica das graxas lubrificantes à base de cálcio e de lítio não degradadas, em atmosfera de nitrogênio	41
TABELA 5.2 – Resultado da análise termogravimétrica da graxa lubrificante à base de cálcio submetida à degradação durante 1 h, analisada em atmosfera de nitrogênio, à razão de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹	42
TABELA 5.3 – Resultado da análise termogravimétrica da graxa lubrificante à base de cálcio submetida à degradação durante 6 h, analisada em atmosfera de nitrogênio, à razão de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹	43
TABELA 5.4 – Resultado da análise termogravimétrica da graxa lubrificante à base de cálcio submetida à degradação durante 1 h, em atmosfera de nitrogênio, à razão de aquecimento de 20 °C.min ⁻¹	44
TABELA 5.5 – Resultado da análise termogravimétrica da graxa lubrificante à base de cálcio submetida à degradação durante 6 h, em atmosfera de nitrogênio, à razão de aquecimento de 20 °C.min ⁻¹	45
TABELA 5.6 – Resultado da análise termogravimétrica das graxas lubrificantes à base de cálcio e de lítio não degradadas, em atmosfera de oxigênio	46
TABELA 5.7 – Resultado da análise termogravimétrica da graxa lubrificante à base de cálcio submetida à degradação durante 1 h, em atmosfera de oxigênio, à razão de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹	

TABELA 5.8 – Resultado da análise termogravimétrica da graxa lubrificante à base de cálcio oxigênio submetida à degradação durante 6 h, em atmosfera de, à razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	48
TABELA 5.9 – Resultado da análise termogravimétrica da graxa lubrificante à base de cálcio submetida à degradação durante 1 h, em atmosfera de oxigênio, à razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	49
TABELA 5.10 – Resultado da análise termogravimétrica da graxa lubrificante à base de cálcio submetida à degradação durante 6 h, em atmosfera de oxigênio, à razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	49
TABELA 5.11 – Resultado da análise termogravimétrica da graxa lubrificante à base de lítio submetida à degradação durante 1 h, em atmosfera de nitrogênio, à razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	51
TABELA 5.12 – Resultado da análise termogravimétrica da graxa lubrificante à base de lítio submetida à degradação durante 6 h, em atmosfera de nitrogênio, à razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	52
TABELA 5.13 – Resultado da análise termogravimétrica da graxa lubrificante à base de lítio submetida à degradação durante 1 h, em atmosfera de nitrogênio, à razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	53
TABELA 5.14 – Resultado da análise termogravimétrica da graxa lubrificante à base de lítio, em atmosfera de nitrogênio submetida à degradação durante 6 h, à razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	53

TABELA 5.15 – Resultado da análise termogravimétrica da graxa lubrificante à base de lítio submetida à degradação durante 1 h, em atmosfera de oxigênio, à razão de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹	55
TABELA 5.16 – Resultado da análise termogravimétrica da graxa lubrificante à base de lítio submetida à degradação durante 6 h, em atmosfera de oxigênio, à razão de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹	55
TABELA 5.17 – Resultado da análise termogravimétrica da graxa lubrificante à base de lítio submetida à degradação durante 1 h, em atmosfera de oxigênio, à razão de aquecimento de 20 °C.min ⁻¹	56
TABELA 5.18 – Resultado da análise termogravimétrica da graxa lubrificante à base de lítio submetida à degradação durante 6 h, em atmosfera de oxigênio, à razão de aquecimento de 20 °C.min ⁻¹	56

Título: ESTUDO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA OXIDATIVA DE GRAXAS LUBRIFICANTES

Autora: Lenilde Mérgia Ribeiro Lima

Orientadores: Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza

Prof. Dr. José Carlos Oliveira Santos

RESUMO

Graxa lubrificante é um produto sólido ou semi-sólido que contém, em sua estrutura, um óleo base e um agente espessante, sendo o lubrificante mais utilizado em rolamentos. A lubrificação é essencial para que sistemas com partes sólidas em contato tenham bom desempenho e vida útil longa. As graxas devem apresentar boa adesividade e resistência ao trabalho, além de suportarem bem ao calor e à ação da água e da umidade. A oxidação produz a deterioração da graxa e a diminuição da sua capacidade de lubrificação. Quanto maior a temperatura, mais a graxa se oxida. Devido à importância desses sistemas na lubrificação de equipamentos industriais, estudos têm sido desenvolvidos para avaliar sua estabilidade oxidativa utilizando a termogravimetria. Neste trabalho, o processo de degradação térmica oxidativa de graxas lubrificantes à base de sabão de cálcio e sabão de lítio foi estudado, submetendo as amostras a períodos de degradação de 1 e 6 h, sob temperaturas de 150, 170, 190 e 210 °C. As amostras não degradadas e submetidas à degradação foram caracterizadas por meio das técnicas de termogravimetria, espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) e ressonância magnética nuclear (RMN), as quais indicaram que as graxas lubrificantes sofreram processo de oxidação, resultando na formação de compostos carbonilados. O estudo através da termogravimetria mostrou que houve pequenas modificações na temperatura de início de decomposição das amostras submetidas à degradação com relação às não degradadas e que as amostras submetidas à atmosfera de nitrogênio produziram quantidade menor de resíduo do que aquelas submetidas à atmosfera de oxigênio.

Palavras-chave: Graxas lubrificantes, degradação, estabilidade oxidativa

Title: STUDY OF OXIDATIVE THERMAL DEGRADATION OF LUBRICATING GREASES

Author: Lenilde Mergia Ribeiro Lima

Advisors: Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza

Prof. Dr. José Carlos Oliveira Santos

ABSTRACT

Lubricating grease is a solid or semi-solid product that contains, in its structure, a base oil and thickener agent, being the most used lubricant in bearings. Lubrication is essential for systems with solid parts in contact can have good performance and long life work. Greases should present good adhesiveness and resistance to work, besides support to heat and action of the water and humidity. Oxidation produces deterioration of the grease and decreases its lubrication capacity. The higher the temperature, more the grease is oxidized. Due to importance of those systems in industrial equipments lubrication, studies have been developed to evaluate its oxidative stability, using classic techniques, such as thermal analysis. In this work, oxidative thermal degradation process of lubricating greases based of calcium soap and lithium soap was studied, submitting samples to degradation periods of 1 and 6 h, under temperatures of 150, 170, 190 and 210 °C. Samples not degraded and submitted to degradation were characterized through techniques of thermogravimetry, infrared spectroscopy (IV) and nuclear magnetic resonance (NMR), which indicated that lubricating greases underwent oxidation process, resulting in the formation of carbonylated compounds. Study through thermogravimetry showed that there were small modifications on the temperature at the beginning of decomposition of the samples submitted to degradation with relationship to the no degraded and that the samples submitted to nitrogen atmosphere produced smaller amount of residue than those submitted to oxygen atmosphere.

Keywords: Lubricating greases, degradation, oxidative stability

1 INTRODUÇÃO

O processo de lubrificação relaciona-se diretamente à redução do atrito entre componentes móveis de equipamentos que, em contato, geram calor e causam desgaste. Para diminuir a fricção, utiliza-se um lubrificante entre as partes sólidas com o objetivo de proporcionar um deslizamento suave, evitando-se o aquecimento da região e, conseqüentemente, reduzindo o consumo de energia.

Os avanços tecnológicos têm permitido novas formulações de graxas lubrificantes, com constituintes que podem conferir propriedades específicas para determinadas aplicações, ampliando o tempo de vida útil das graxas bem como sua área de utilização.

Uma das principais vantagens das graxas lubrificantes é o fato de não escorrerem do local em que são colocadas, o que dispensa a implantação de sistemas dispendiosos de vedação, impedindo, ainda, a absorção de água e impurezas. Quando submetidas a temperaturas, as graxas tendem a fluir. Por isso, atualmente são inseridos alguns aditivos na sua formulação para aumentar sua resistência à temperatura, sendo os sabões metálicos os mais utilizados, apesar de apresentarem a desvantagem de oxidarem-se rapidamente a temperaturas extremamente elevadas.

Faz-se necessário o controle de qualidade do lubrificante sob condições de operação para que o tempo de vida útil da graxa e o desempenho dos equipamentos que dependem dos fluidos sejam otimizados evitando, assim, perdas econômicas para as indústrias envolvidas.

A degradação das graxas lubrificantes sob condições de operação ocorre principalmente através de mecanismos de oxidação e estudos têm sido realizados a respeito desse tema. Nos últimos anos, técnicas termoanalíticas têm sido utilizadas no estudo do comportamento térmico de graxas lubrificantes.

Com a finalidade de determinar com segurança a vida útil das graxas, são realizados estudos especiais que normalmente simulam as condições de uso reais das graxas. As propriedades de uma graxa podem ser modificadas durante seu armazenamento e seu uso no equipamento, como resultado da evaporação, oxidação, absorção de umidade ou ação da radiação solar, acarretando o

“envelhecimento” do lubrificante. Para garantir uma vida útil longa, estes processos devem ser levados em consideração quando da formulação da graxa.

A utilização de diferentes técnicas, incluindo as termoanalíticas, na avaliação do comportamento de graxas lubrificantes oxidadas tem tido avanços significativos nas últimas décadas, considerando-se a importância destes compostos para a vida útil de máquinas e equipamentos industriais, bem como partes de veículos automotores.

Neste trabalho, utilizaram-se graxas lubrificantes à base de sabão de cálcio e de lítio, que foram submetidas à degradação a diferentes temperaturas e durante períodos de tempo distintos, sendo as mesmas submetidas a técnicas de análise térmica e espectroscopia na região do infravermelho e de ressonância magnética nuclear, para que fosse possível realizar o estudo da degradação térmica oxidativa das amostras.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar o processo de degradação térmica oxidativa de graxas lubrificantes à base de sabão de metais alcalinos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ❖ Realizar tratamento térmico nas amostras de graxa lubrificante, com o objetivo de degradá-las sob fluxo de ar.
- ❖ Aplicar as técnicas de espectroscopia na região do infravermelho e de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e de carbono para investigar a composição química das amostras de graxas lubrificantes e de possíveis compostos intermediários formados devido à degradação térmica.
- ❖ Avaliar a influência da temperatura e do tempo na degradação de graxas lubrificantes à base de sabão de cálcio e de sabão de lítio.
- ❖ Avaliar a influência da atmosfera e da razão de aquecimento na decomposição térmica de graxas lubrificantes à base de sabão de cálcio e de sabão de lítio.
- ❖ Determinar o perfil de decomposição térmica de graxas lubrificantes através de suas curvas termogravimétricas, avaliando o comportamento térmico das amostras.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 LUBRIFICAÇÃO

A lubrificação é fundamental para que todos os sistemas que tenham algum movimento relativo funcionem de uma forma mais regular e econômica, permitindo uma vida útil mais longa. Na prática, consiste da separação de dois elementos mecânicos em movimento. Também é importante para uniões sob pressão (parafusos) que, mesmo paradas, sofrem micromovimentos, gerando, assim, atrito e desgaste. Os lubrificantes formam um filme fino de óleo evitando contatos metálicos diretos. Existe, também, a lubrificação aerodinâmica, que é o estado de não contato entre superfícies de deslizamento através da separação por gases (RUPRECHT, 2008).

O ambiente preferido da lubrificação geralmente é a área de atrito. Da mesma maneira que existem diferentes tipos de atrito, existem diferentes tipos de lubrificantes. Os diferentes tipos de atrito são encontrados em qualquer tipo de movimento entre sólidos, líquidos ou gases. No caso de sólidos, o atrito pode ser definido como a resistência que se manifesta ao se movimentar um corpo sobre o outro. A lubrificação consiste na interposição de uma substância fluida entre duas superfícies, evitando-se assim, o contato sólido com sólido, produzindo-se o atrito fluido.

O lubrificante é um fluido que, aplicado às máquinas, cria uma camada impermeável entre as peças, reduz o aquecimento e evita que aquelas em movimento provoquem atrito ou se desgastem. É um material mole e facilmente deformável que apresenta ligações secundárias fracas.

A escolha dos lubrificantes corretos deve ser feita para que se obtenha um processamento livre de problemas decorrentes do atrito. Entretanto, a troca de algum lubrificante para um novo uso requer alguns cuidados. A composição química, polaridade, compatibilidade e interações com outros aditivos (ou até outros lubrificantes), tudo deve ser considerado em relação à opção da formulação (RUPRECHT, 2008).

Graxa lubrificante é um sistema coloidal que consiste de um sabão espessante em um óleo mineral ou sintético, que apresenta características não-

Newtonianas. A graxa apresenta alta resistência ao fluxo e, portanto, não flui facilmente quando é forçada através de um rolamento (YONGGANG e JIE, 1998).

A principal vantagem da graxa é que ela não escorre do lugar em que é colocada, como acontece com os óleos lubrificantes, reduzindo o custo de lubrificação, dispensando-se sistemas de vedação dispendiosos, além de impedir o ingresso de água e impurezas (LINO et al., 2008).

3.2 TIPOS DE LUBRIFICANTES

Geralmente, a combinação de dois ou mais produtos químicos especiais é necessária para que uma formulação seja processada. Muitos destes lubrificantes possuem cadeias carbônicas longas apolares com um grupo funcional polar. Os lubrificantes estão divididos nas seguintes categorias (RUPRECHT, 2008):

- a) Estearatos Metálicos: Representam a classe mais usada de lubrificantes. O mais importante destes é o estearato de cálcio, usado predominantemente em policloreto de vinila (PVC), mas também em poliolefinas, acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), poliésteres e fenólicas.
- b) Parafinas: São bons lubrificantes externos. São, entretanto, altamente apolares e compatíveis com muitos polímeros, especialmente PVC.
- c) Ésteres: Muitos ésteres são razoavelmente incompatíveis com PVC, eles podem ter bons resultados como lubrificantes externos.
- d) Amidas: Promove única qualidade de lubrificação para muitos termoplásticos. São usados como ceras, agentes desmoldantes, muito utilizados em poliolefinas, mas também em uma grande variedade de polímeros.
- e) Ácidos fortes: São particularmente classificados como lubrificantes externos em PVC quando usados em pequena quantidade. Estes ácidos são compatíveis com PVC, fazendo-se utilizar em aplicações quando a cor é importante. Alguns usos de ácidos fortes são também encontrados em poliestireno e polímeros acrílicos.
- f) Álcoois fortes: Como os ácidos fortes, são compatíveis para utilização com PVC rígido.
- g) Graxa lubrificante: Um produto sólido ou semi-sólido, consistindo de um agente espessante e um líquido lubrificante. A graxa lubrificante mantém alguma

lubrificação, mesmo quando o equipamento não foi lubrificado por um longo período.

Graxas apropriadas resolvem problemas de lubrificação sem corrosão, mesmo em presença de água. São lubrificantes feitos à base de um sabão metálico, geralmente de lítio, cálcio ou sódio enriquecido às vezes com aditivos de grafite, molibdênio, entre outros. As graxas devem possuir boa adesividade e resistência ao trabalho, além de suportarem bem ao calor e à ação da água e umidade (RUPRECHT, 2008).

As graxas são amplamente utilizadas como lubrificante em elementos de rolamentos. Visto que o desempenho da graxa na lubrificação influencia significativamente a vida útil do equipamento, algumas pesquisas [(CZARNY, 1995); (DICKEN, 1994); (HSU et al, 2004); (LIMA et al., 2007); (NAILEN, 2002); (YEONG et al, 2004); (YONGGANG e JIE, 1998)] têm sido realizadas com as graxas lubrificantes. Diferentemente dos líquidos lubrificantes, para os quais os cálculos hidrodinâmicos podem ser aplicados, é difícil prever a espessura do filme elastohidrodinâmico obtido com a graxa. A dificuldade aumenta com o deficiente conhecimento do mecanismo de lubrificação e a complexidade das propriedades reológicas da graxa (YONGGANG e JIE, 1998).

As aplicações das graxas lubrificantes têm crescido com os avanços da tecnologia. Nos últimos 30 anos as graxas tradicionais têm sido substituídas por aquelas à base de sabão de lítio e vários tipos de graxas complexas e especiais (CZARNY, 1995).

3.3 COMPOSIÇÃO DAS GRAXAS LUBRIFICANTES

Graxa pode ser definida como um material sólido ou semi-sólido produzido pela dispersão de um agente espessante em um líquido lubrificante. A composição típica é de 5 a 20% de espessante ou “base”, 0 a 15% de aditivos para acentuar alguma característica desejável, e 75 a 95% de óleo lubrificante. Apenas o óleo desempenha a função de lubrificação. A função do “corpo” da graxa é manter o óleo em contato com as superfícies de atrito (NAILEN, 2002).

O líquido lubrificante é usualmente um óleo mineral, exceto em aplicações de alta ou baixa temperatura ou outras aplicações especiais onde um lubrificante

sintético, tal como um éster, uma polialfaolefina ou um perfluoropoliéter é necessário. Fluidos de silicone também podem ser utilizados, dependendo da aplicação requerida.

Os agentes espessantes podem ser de vários tipos, mas os sabões de lítio, bário, alumínio e cálcio são os sistemas mais comumente usados para graxas lubrificantes. Materiais inorgânicos, tais como sílica e argilas como a bentonita, também são utilizados (NAILEN, 2002).

Aditivos para extremas pressões podem estar presentes na formulação da graxa. Estes incluem hidrocarbonetos clorados, enxofre, ácidos graxos e derivados do boro.

Inibidores de corrosão, tais como sulfonatos de petróleo e materiais aromáticos adicionados a compostos de bário e zinco, também podem ser incluídos na formulação do produto.

Aditivos sólidos lubrificantes, tais como cobre, grafite, dissulfeto de molibdênio e politetrafluoroetileno (PTFE), podem ser adicionados à formulação da graxa para melhorar seu desempenho sob condições rígidas (DICKEN, 1994). Entretanto, estes óleos que contêm compostos olefínicos, nitrogenados e sulfonados colocam em risco a qualidade do produto final. Por isso, são submetidos a processos de hidrotreatamento (HDT) antes da adição de outros compostos para a produção comercial (MEDEIROS et al., 2004).

Polímeros orgânicos com aminas e fenóis também podem estar presentes para oferecer resistência à corrosão (DICKEN, 1994).

3.4 PROPRIEDADES DOS LUBRIFICANTES

Os lubrificantes, de uma maneira geral, devem apresentar as seguintes características e desempenhar algumas funções que em geral podem ser:

- a) Agir como um agente na prevenção da aderência e soldagem da peça na matriz.
- b) Possuir boas propriedades de isolamento, evitando perdas de calor, especialmente no forjamento a quente.
- c) Ser inerte para prevenir ou reduzir reações entre a matriz e a peça nas temperaturas de forjamento empregadas.

- d) Não ser abrasivo, reduzindo a erosão na superfície da matriz evitando o excessivo desgaste.
- e) Ser livre de componentes poluidores ou venenos, não produzindo gases que ponham em risco a saúde dos operadores ou o meio ambiente.
- f) Ser facilmente aplicável e removível da peça e da matriz.
- g) Ser comercialmente disponível a um custo acessível.

Em geral, torna-se difícil atender a todas estas exigências (OLIVEIRA et al., 2003).

As graxas são classificadas dependendo de diversas características. Uma propriedade significativa é o “ponto de gota” — a temperatura na qual a graxa torna-se líquida novamente. O “regime de purga” mede a velocidade na qual o óleo tende a se separar. A “estabilidade de cisalhamento”, determinada pela observação da variação do regime de penetração à medida que a graxa é agitada por um pistão em movimento, é uma maneira de medir a vida útil de uma graxa (NAILEN, 2002).

As propriedades físicas das graxas situam-se em uma posição intermediária entre às dos óleos e dos lubrificantes sólidos. Graxas possuem as vantagens de ambos, mas sua natureza e propriedades reológicas são essencialmente diferentes quando comparadas com qualquer líquido mineral ou óleo sintético ou com sólidos lubrificantes, tais como grafite e dissulfeto de molibdênio. Sob certas condições, as graxas conseguem manter sua forma sólida e não fluem, mesmo quando aplicadas a uma superfície vertical ou inclinada. Entretanto, quando o uso em serviço alcança um determinado ponto crítico, que está acima do “ponto de ruptura” da graxa, ela começa a fluir como um óleo lubrificante (YEONG et al., 2004).

3.5 PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DAS GRAXAS LUBRIFICANTES

De acordo com LINO et al. (2008), as principais características das graxas lubrificantes são:

- a) Consistência: Indica se uma graxa é dura ou mole, isto é, se ela é difícil ou facilmente penetrável ou deformável; é uma das características mais importantes das graxas, pois influencia a formação da camada responsável pela lubrificação e

a capacidade de bombeamento da mesma. Quanto menor a variação de consistência, melhor será o desempenho da graxa no uso prático.

b) Capacidade de bombeamento: Indica a facilidade ou dificuldade com que uma graxa é bombeada, isto é, a força que se faz para bombeá-la. É uma característica importante nos sistemas de lubrificação centralizada. Está ligada à consistência e à viscosidade aparente da graxa.

c) Ponto de gota: É a temperatura na qual a graxa começa a gotejar, isto é, fluir. É uma característica importante para os equipamentos que trabalham a altas temperaturas.

d) Resistência à água: Pelo fato de algumas máquinas trabalharem em ambientes com muita umidade, esta característica torna-se extremamente importante nesses casos.

e) Estabilidade: Diz-se que uma graxa é estável quando ela consegue manter por mais tempo a sua consistência.

f) Oxidação: A oxidação, absorção do oxigênio, produz a deterioração da graxa e a diminuição da sua capacidade de lubrificação. Alguns tipos de graxa se oxidam com maior facilidade que outros. Quanto maior a temperatura, mais a graxa se oxida e mais freqüentes deverão ser as trocas e reposições.

g) Separação do óleo: As graxas, quando armazenadas durante longo período, apresentam razoável tendência à decomposição, separando-se o óleo do sabão.

As características das graxas podem ser melhoradas com a inserção de aditivos na sua composição.

3.6 INFLUÊNCIA DE ADITIVOS

Quando o desempenho da graxa é inadequado, são introduzidos aditivos, em particular os sais de sabão. As graxas com espessantes metálicos são as mais amplamente utilizadas na indústria devido ao seu bom desempenho, baixo custo e facilidade de manuseio (CZARNY, 1995).

Alguns compostos de terras raras, tais como alquilfosfatos de terras raras e complexos de ácidos alquil-cíclicos de terras raras, exibem boas propriedades de redução de fricção e de resistência ao uso, excelente resistência à corrosão e alta

capacidade anti-arraste nas graxas lubrificantes. Entretanto, sua aplicação é limitada devido à sua baixa solubilidade em óleos (YU et al., 1998).

Bases de Schiff, com propriedades anti-desgaste, são também aditivos úteis para graxas lubrificantes (ZHANG et al., 1996).

Os agentes espessantes podem ser de vários tipos, mas os sabões de lítio, bário, alumínio e cálcio são os sistemas mais comumente usados para graxas de engrenagens (DICKEN, 1994).

Materiais inorgânicos, tais como sílica e argilas do tipo bentonita, são também utilizados.

Aditivos de extrema pressão podem estar presentes na formulação de graxas. Estes podem incluir hidrocarbonetos clorados, ácidos graxos de enxofre e derivados do boro.

Inibidores de corrosão, tais como sulfonatos de petróleo e materiais aromáticos, adicionados a compostos de zinco e bário, podem ser incluídos na formulação do produto.

Aditivos sólidos, tais como cobre, grafite, dissulfeto de molibdênio e poli(tetrafluoroetileno) (PTFE), podem ser adicionados à formulação das graxas para melhorar seu desempenho sob condições severas (DICKEN, 1994).

3.6.1 Graxas Lubrificantes à Base de Sabão de Cálcio

As graxas à base de sabão de cálcio apresentam estrutura macia, similar a da manteiga, e boa estabilidade mecânica. São normalmente estáveis com 1 a 3% de água e não são solúveis em água. São recomendadas para instalações expostas à água, tais como seção úmida de máquinas de fabricação de papel. Proporcionam boa proteção contra água salina e podem ser utilizadas com segurança em ambientes marinhos (LUBRIFICAÇÃO..., 2008).

3.6.2 Graxas Lubrificantes à Base de Sabão de Lítio

A estrutura destas graxas é semelhante a das graxas de sabão de cálcio: macia e similar à manteiga. Possuem muitas das vantagens das graxas à base de sabão de cálcio, mas praticamente nenhuma das desvantagens. Sua capacidade de aderir às superfícies metálicas é boa. A estabilidade em temperatura elevada é excelente, podendo ser utilizada sob uma variação muito ampla de temperatura. São desprezivelmente solúveis em água, sendo utilizadas em aplicações úmidas quando a temperatura for muito alta para a graxa à base de cálcio (LUBRIFICAÇÃO..., 2008).

3.7 ESTABILIDADE OXIDATIVA

A durabilidade de um lubrificante é muito importante, especialmente quando o mesmo é usado a altas temperaturas. Após certo período de uso, suas propriedades de lubrificação diminuem (KARACAN et al., 1999).

O processo de degradação térmica de um lubrificante ocorre através de dois mecanismos: oxidação e decomposição térmica. Os lubrificantes à base de óleos minerais apresentam natureza complexa devido à presença de uma grande variedade de grupos funcionais. Tal estrutura torna as reações de oxidação extremamente complexas e de difícil entendimento. É comumente aceito que a oxidação ocorre via mecanismo radical livre. Por outro lado, a decomposição térmica ocorre através da cisão das ligações C — C (KARACAN et al., 1999).

A estabilidade oxidativa é definida como a resistência da amostra à oxidação. É expressa pelo período de indução — tempo entre o início da medição e o momento em que ocorre um aumento brusco na formação de produtos da oxidação —, que é dado em horas (ANTONIASSI, 2001). A estabilidade oxidativa de uma amostra é um parâmetro de sua qualidade, estando relacionada ao tempo e às condições de armazenamento da mesma (ROSENHAIM et al., 2006).

O conhecimento das propriedades oxidativas de lubrificantes é necessário para prever a estabilidade térmica sob longos períodos destes fluidos. As propriedades de oxidação avaliadas experimentalmente são freqüentemente

usadas para prever o tempo de vida útil do lubrificante a altas temperaturas e outras aplicações extremas.

Quanto mais resistente à oxidação for um lubrificante, menor será a tendência a formar depósitos e produtos corrosivos na graxa. Estudos descrevem como a composição molecular do óleo-base influencia suas propriedades físicas e químicas, especialmente sua estabilidade oxidativa (SHARMA e STIPANOVIC, 2003). Tais estudos concluem que óleos com alto teor de aromáticos polinucleares e espécies que contêm algum teor de enxofre e nitrogênio exibem oxidação mais rápida.

3.7.1 Fatores que Influenciam a Estabilidade Oxidativa

Dentre os fatores que influenciam a oxidação dos ésteres, os mais importantes são: presença de insaturação nos ácidos graxos, luz, temperatura, presença de antioxidantes e de pró-oxidantes (como metais e clorofila), enzimas, metaloproteínas, microrganismos e condições de armazenamento (ROSENHAIM et al., 2006). As graxas lubrificantes têm como base em sua composição óleos minerais que, quando submetidos a longos tempos de armazenamento e expostos ao ar e ao calor, são susceptíveis ao processo de oxidação, afetando a sua qualidade.

A estabilidade oxidativa, parâmetro global para avaliação de qualidade de óleos e gorduras, não depende apenas da composição química, mas reflete também a qualidade da matéria-prima, as condições a que foi submetido o produto durante o processamento e condições de estocagem (HILL, 1994).

3.7.2 Estabilidade Oxidativa de Graxas Lubrificantes

Durante o processo de oxidação, as moléculas de lubrificantes podem ser “quebradas”. Quando há a ruptura das moléculas, o lubrificante falha e o desgaste das partes sólidas em contato ocorre e as superfícies metálicas são danificadas (HAGLUND e ENGHAG, 1996).

Os lubrificantes sólidos ou líquidos podem sofrer quebra de suas moléculas por meio de oxidação, hidrólise, degradação térmica e evaporação.

A decomposição térmica ocorre através da cisão das ligações C — C. À medida que as reações de degradação prosseguem sob a influência de aumento de calor, produtos insolúveis no óleo começam a aparecer, afetando a vida útil do lubrificante (KARACAN et al., 1999).

O mecanismo geral de degradação para lubrificantes é mostrado na Figura 3.1.

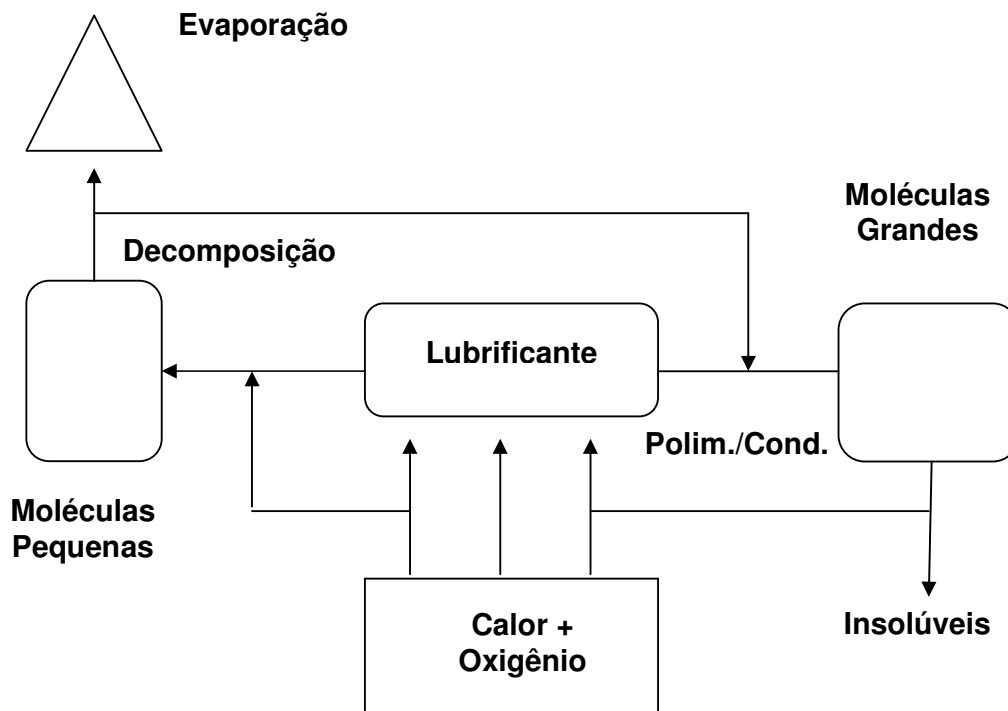


FIGURA 3.1 – Mecanismo de degradação de lubrificantes.

Fonte: KARACAN et al., 1999.

Se oxigênio está disponível no fluido e no sistema de lubrificação, moléculas começarão a ser oxidadas devido à baixa energia de ativação requerida para a oxidação. Se há carência de oxigênio no sistema, a decomposição térmica (pirólise) ocorre. Esta reação gera produtos mais leves, que são facilmente volatilizados, e os produtos de reação mais pesados são formados via reações de polimerização e condensação. Estes produtos pesados usualmente constituem uma fração insolúvel e diminuem a eficiência do lubrificante (KARACAN et al., 1999).

3.7.3 Métodos para Determinação da Estabilidade Oxidativa de Graxas Lubrificantes

Os métodos de determinação da estabilidade oxidativa surgiram com o intuito de prever o tempo de vida útil de óleos e gorduras, já que o acompanhamento das alterações ocorridas nestes produtos, nas condições de armazenamento, seria lento e poderia consumir grande quantidade de reagentes (ROSENHAIM et al., 2006).

Para se avaliar a estabilidade oxidativa ou a sua suscetibilidade à oxidação, a graxa lubrificante é submetida a teste de oxidação acelerada, sob condições padronizadas, no qual se observam sinais de deterioração oxidativa. Para se acelerar a oxidação, os testes incluem elevação de temperatura, adição de metais, aumento da pressão de oxigênio, estocagem sob luz e agitação. Porém, o aquecimento é o meio mais utilizado e eficiente (DROZDOWSKI e SZUKALSKA, 1987).

Alguns dos métodos de avaliação da estabilidade oxidativa monitoram as alterações ocorridas na amostra mediante análises como: índice de peróxidos, análise sensorial, determinação de dienos conjugados, valor de carbonila e análise de voláteis. A partir destes resultados obtém-se como parâmetro o período de indução que é definido como o tempo para se atingir nível de rancidez detectável ou surpreendente mudança na taxa de oxidação (HILL, 1994).

O período de indução (atualmente chamado também de índice de estabilidade oxidativa) é um parâmetro comparativo muito utilizado para controle de qualidade de matérias-primas e de processo para se avaliar alterações na composição e eficiência da adição de antioxidantes.

Os métodos de estabilidade acelerada apresentam validade restrita, pois à medida que se submete a amostra ao aquecimento, à luz ou ao contato com metais, muda-se o mecanismo da oxidação. Assim, os resultados obtidos sofrem desvios dos valores reais, já que o comportamento do óleo nestas condições será diferente das condições normais de estocagem. Os testes efetuados em temperatura ambiente aproximam-se da estocagem real, mas são longos demais para terem valor e sua reprodutibilidade pode ser afetada por muitas variáveis difíceis de controlar, sob longo tempo de armazenamento (FRANKEL, 1993).

Atualmente, vêm sendo aplicados métodos específicos para determinação da estabilidade térmica de lubrificantes, tais como Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC) (PEREZ, 2000).

A combinação de dois ou mais métodos termoanalíticos tem sido eficiente para caracterizar as propriedades dos lubrificantes. Os métodos básicos são análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), através dos quais a natureza das reações, bem como o calor envolvido podem ser determinados. Além disso, a termogravimetria (TG) fornece informações acerca das perdas de massa devido à evaporação ou formação de componentes voláteis. As derivadas do tempo destes valores medidos são importantes para o estudo das taxas de reações (HAGLUND e ENGHAG, 1996).

Nas últimas décadas, o uso das técnicas termoanalíticas vem aumentando notavelmente em versatilidade e sofisticação: sistemas automatizados, controle absoluto de tensões aplicadas e melhor resposta nas medidas da temperatura. Com isso, cresceu o interesse pelos estudos dos processos de decomposição térmica de produtos de natureza orgânica, principalmente na área de derivados do petróleo (SANTOS et al., 2005).

3.7.3.1 Análise Térmica

Análise Térmica é definida como “um conjunto de técnicas, nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura” (MACKENZIE, 1993). Inclui várias técnicas que avaliam algumas propriedades físicas e químicas de uma amostra depois de um ciclo de temperatura (ABENOJAR et al., 2006).

As áreas de aplicação da análise térmica incluem os seguintes estudos: decomposição térmica; determinação de umidade, de voláteis, de resíduos e de teor de cinzas; oxidação térmica; cinética de reação de cura e cristalização; diagrama de fases; determinação de calor específico e determinação de transição vítrea, de fusão e tempo de armazenamento (“shelf-life”) (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).

As técnicas termoanalíticas mais usadas são Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA), seguidas por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Termomecânica (TMA) (WENDLANDT, 1986).

A importância dos métodos analíticos deve-se à possibilidade de criar condições próximas às condições reais a que são submetidos os lubrificantes quando em uso (HAGLUND e ENGHAG, 1996).

• Termogravimetria (TG)

A Termogravimetria pode ser definida como um processo contínuo que mede a variação de massa (perda ou ganho) de uma substância ou material como uma função da temperatura e/ou tempo (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).

As medições são realizadas utilizando-se um equipamento denominado termobalança, que consiste na combinação de uma microbalança eletrônica acoplada a um forno e um programador linear de temperatura, permitindo a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, à medida que a amostra é aquecida ou resfriada (SANTOS et al., 2005).

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 podem ser inertes (nitrogênio, argônio) ou oxidantes (oxigênio).

Dentre os fatores experimentais que mais afetam as curvas termogravimétricas, podem-se citar: razão de aquecimento, atmosfera do forno, granulometria da amostra, compactação, condutividade térmica e quantidade de amostra (GIOLITO, 2008). O uso de taxas de aquecimento elevadas pode deslocar as perdas de massa para temperaturas maiores. A atmosfera do forno pode retardar as transições, quando o gás de arraste tem como componente um ou mais gases que sejam iguais aos produtos de decomposição da amostra. Com relação ao fluxo do gás de arraste, um aumento acarretará em um deslocamento das transições para temperaturas menores. No que se referem às características da amostra, as mais adensadas se decompõem com maior dificuldade, elevando as temperaturas de perda de massa. Maiores massas de

amostra deslocam as transições para temperaturas mais elevadas (CAVALHEIRO et al., 1995).

A aplicação da termogravimetria a lubrificantes foi registrada por Hsu et al. (1982) como NBS. O método é útil para a comparação da volatilidade de lubrificantes sob condições térmicas e oxidativas. Os resultados ilustram que os métodos de análise térmica são úteis para a determinação da formulação dos lubrificantes (PEREZ, 2000).

Para uma melhor avaliação e visualização das curvas de TG, foram desenvolvidos instrumentos capazes de registrarem, automaticamente, a derivada das curvas de TG (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).

A curva DTG (Termogravimetria Derivada) apresenta as informações de uma forma mais clara, sendo a área diretamente proporcional à variação de massa, levando à pronta determinação da temperatura do pico e indicando as temperaturas inicial e final do processo (GONÇALVES et al., 2005).

Como aplicações da curva DTG, podem ser citadas: separação de reações sobrepostas, identificação de uma determinada substância, cálculo da variação de massa em reações sobrepostas, análise quantitativa por medida da altura do pico, distinção entre eventos térmicos, quando comparados com a curva DTA (SANTOS et al., 2005).

LIMA et al. (2007) estudaram o comportamento térmico de graxas lubrificantes à base de lítio. O processo de oxidação da graxa lubrificante foi verificado quando analisado em atmosfera de ar, devido às significativas variações no número de eventos associados à decomposição térmica da amostra. Verificou-se que a estabilidade térmica independe da atmosfera, pois, para ambas, o processo inicia-se a 210 °C.

4 METODOLOGIA

4.1 MATERIAL UTILIZADO

4.1.1 Graxas Lubrificantes

Foram utilizados dois tipos de graxas lubrificantes, produzidas por indústrias brasileiras e adquiridas no comércio local, sendo um com espessante à base de sabão de cálcio e outro à base de sabão de lítio.

De acordo com o fabricante da graxa lubrificante à base de cálcio, trata-se de um produto contendo óleo lubrificante de alta viscosidade, com excelente bombeabilidade e manuseio, com alta adesão e oferecendo boa proteção contra corrosão e oxidação, indicada para uso automotivo, industrial, agrícola e uso geral.

A graxa lubrificante à base de lítio, segundo seu fabricante, apresenta características de resistência à oxidação e à lavagem por água, podendo ser empregada em ambientes úmidos. É recomendada para lubrificação de chassis, rolamentos, juntas universais, cubos de roda e pinos de veículos automotivos, agrícolas e de construção.

Uma das características mais importantes relacionada à classificação das graxas lubrificantes é o grau NLGI (National Lubricating Grease Institute), uma associação sediada nos Estados Unidos da América. O grau NLGI determina a consistência da graxa (grau de rigidez), determinada através da medida, em décimos de milímetro, da penetração de um cone padronizado na mesma. O teste é realizado com a amostra da graxa a 25 °C; após 5 segundos do disparo do cone, faz-se a leitura diretamente no aparelho. Quanto menos espessa é uma graxa, maior será a penetração e menor o índice NLGI.

A consistência depende basicamente do tipo e quantidade de espessante utilizado. Quanto menor a variação da consistência, melhor será o desempenho da graxa no uso prático.

A Tabela 4.1 apresenta as principais características das graxas lubrificantes utilizadas para a realização deste trabalho.

TABELA 4.1 - Características das graxas lubrificantes estudadas.

TIPO DE ESPESSANTE	BASE	COMPOSIÇÃO QUÍMICA	GRAU NLGI
Sabão de cálcio	Parafínica	Antioxidante, espessante à base de cálcio, óleo mineral derivado de petróleo e agentes de adesividade	2
Sabão de lítio	Parafínica	Antioxidante, anticorrosivo, espessante à base de lítio, óleo mineral derivado de petróleo, compostos aromáticos não específicos	2

4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As graxas lubrificantes foram submetidas à análise, na forma encontrada para venda (sem degradação) e após a degradação térmica, a qual foi realizada em simulações de condições de uso, sob programas de tempo e temperatura pré-definidos de acordo com Santos et al. (2005), conforme mostra o fluxograma apresentado na Figura 4.1.

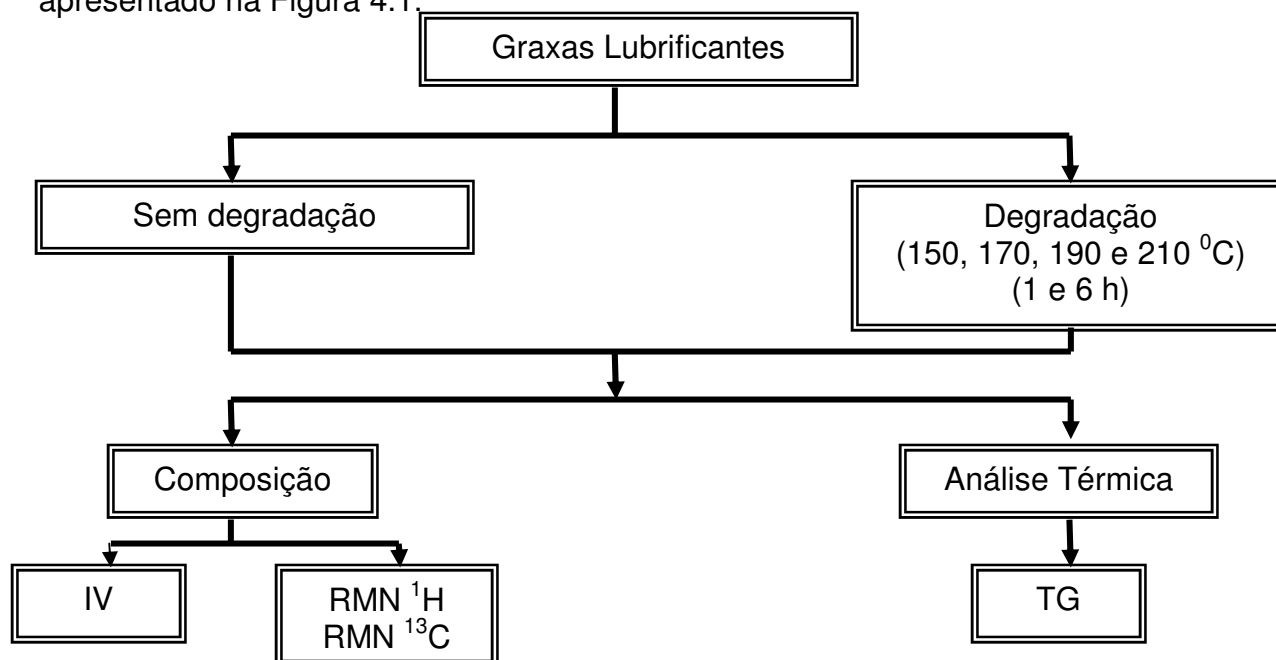


FIGURA 4.1 - Fluxograma das técnicas utilizadas para análise das graxas lubrificantes.

4.3 DEGRADAÇÃO TÉRMICA

A parte experimental foi realizada nas dependências do Laboratório de Transferência de Calor e Massa em Meios Porosos e Sistemas Particulados, da Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

A degradação térmica das graxas lubrificantes foi realizada em condições de uso, sob atmosfera de ar, com temperaturas de 150, 170, 190 e 210 °C, durante dois períodos de tempo distintos: 1 e 6 horas. As temperaturas e os períodos de degradação foram escolhidos de acordo com o trabalho de Santos et al. (2005), levando-se em consideração que a temperatura máxima de trabalho das graxas utilizadas, sem sofrerem degradação, é de 140 °C, segundo informações dos fabricantes. Foram utilizados dois tipos de graxas lubrificantes, totalizando 16 amostras submetidas à degradação. A Figura 4.2 ilustra esquematicamente o sistema utilizado no processo de degradação térmica das graxas.

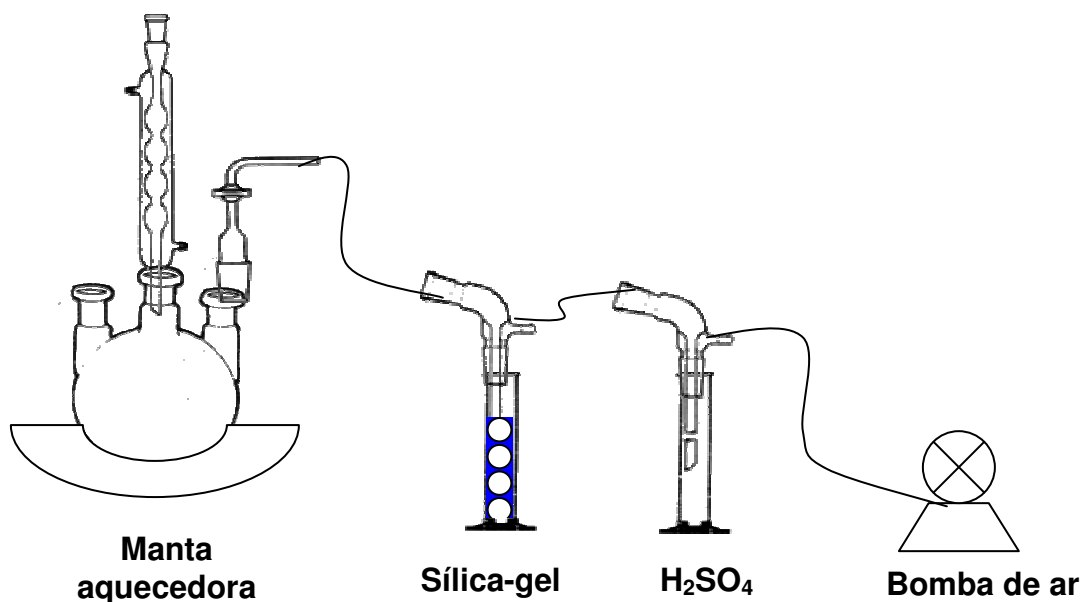


FIGURA 4.2 - Sistema usado no processo de degradação das graxas lubrificantes.

A amostra foi colocada no balão de três bocas, acoplado a um condensador de refluxo e conectores, através dos quais ar era insuflado constantemente por meio de uma pequena bomba. A montagem balão/condensador foi colocada sobre uma manta aquecedora que fornecia o calor necessário para que fossem alcançadas as temperaturas determinadas. A temperatura era controlada por meio de um termômetro, colocado periodicamente em uma das saídas do balão para medir a temperatura da amostra.

4.4 CARACTERIZAÇÃO

4.4.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho tornou-se ferramenta importante em termos de análise de graxas. Vem sendo amplamente aceita em uma variedade de aplicações por mais de três décadas. A técnica é particularmente benéfica para a compreensão de composições químicas complexas, para diagnósticos no caso de falha de lubrificação ou do lubrificante e monitoramento do desempenho de aditivos durante o funcionamento.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em espectrômetro marca BOMEM, modelo MB-102, usando pastilhas de brometo de potássio, na faixa de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$.

4.4.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A Ressonância Magnética Nuclear é a técnica mais empregada na elucidação estrutural de compostos em solução.

4.4.2.1 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN - ^1H)

Espectros de RMN que detectam absorções pelos núcleos de hidrogênio são chamados de RMN de próton ou de ^1H RMN.

Os espectros de RMN – ^1H foram obtidos em um equipamento VARIAN MERCURY , de acordo com as condições descritas na Tabela 4.2.

TABELA 4.2 - Condições da análise de RMN – ^1H

Freqüência	200,054 MHz
Tempo de aquisição	4,0944 s
Número de transientes	64
Solvente	Ciclohexano deuterado
Temperatura	29 °C

4.4.2.2 Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13 (RMN - ^{13}C)

Espectrômetros de RMN modernos têm a capacidade de medir a ressonância de absorção de diversos núcleos, como os de ^{13}C .

Os espectros de RMN – ^{13}C foram obtidos em um equipamento VARIAN MERCURY, de acordo com as condições descritas na Tabela 4.3.

TABELA 4.3 - Condições da análise de RMN – ^{13}C

Freqüência	50,308 MHz
Tempo de aquisição	1,4483 s
Número de transientes	50000
Solvente	Ciclohexano deuterado
Temperatura	29 °C

4.5 ANÁLISE TÉRMICA

4.5.1 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria foi utilizada para estudar o comportamento térmico das graxas, relacionado à sua degradação térmica, quando as amostras foram submetidas a temperaturas desde a ambiente até 750 °C, bem como para determinar sua estabilidade térmica.

As curvas TG/DTG das amostras (não degradadas e degradadas) foram obtidas em dois equipamentos de análise térmica. Sob atmosfera inerte de nitrogênio (N₂), foi utilizado um analisador térmico simultâneo, marca TA Instruments, modelo SDT-2960, com fluxo de 110 mL.min⁻¹, nas razões de aquecimento de 10 e 20 °C min⁻¹, massa em torno de 10,0 ± 0,5 mg, intervalo da temperatura ambiente a 750 °C e utilizando-se cadinhos de alumina.

Sob atmosfera oxidante de oxigênio (O₂), foi utilizada uma termobalança da marca SHIMADZU, modelo TGA-50, com fluxo de 50 mL.min⁻¹, nas razões de aquecimento de 10 e 20 °C min⁻¹, massa em torno de 5,0 ± 0,5 mg, intervalo de temperatura de 25 a 750 °C, utilizando-se cadinhos de alumina.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Serão apresentados neste capítulo os resultados obtidos para as graxas não degradadas e submetidas à degradação nas temperaturas de 150, 170, 190 e 210 °C, referentes à técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Para a técnica de ressonância magnética nuclear, serão mostrados os resultados referentes às amostras não degradadas e submetidas à degradação a 170 °C, visto que tornou-se inviável submeter todas as amostras à técnica. Com relação à análise térmica, serão apresentados os resultados referentes às amostras não degradadas e submetidas à degradação a 150 e 210 °C pois, como pode-se observar no APÊNDICE A, que mostra todos os resultados obtidos nas quatro temperaturas de trabalho, o comportamento das graxas foi semelhante em toda a faixa de temperaturas utilizada.

5.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi aplicada para a investigação da composição das graxas lubrificantes, bem como dos compostos formados em decorrência do processo de degradação térmica oxidativa das amostras, através das bandas características.

Na Figura 5.1 estão apresentados os espectros das amostras de graxa lubrificante à base de sabão de cálcio estudadas, antes da degradação e submetidas à degradação durante 1 hora, nas temperaturas previamente indicadas.

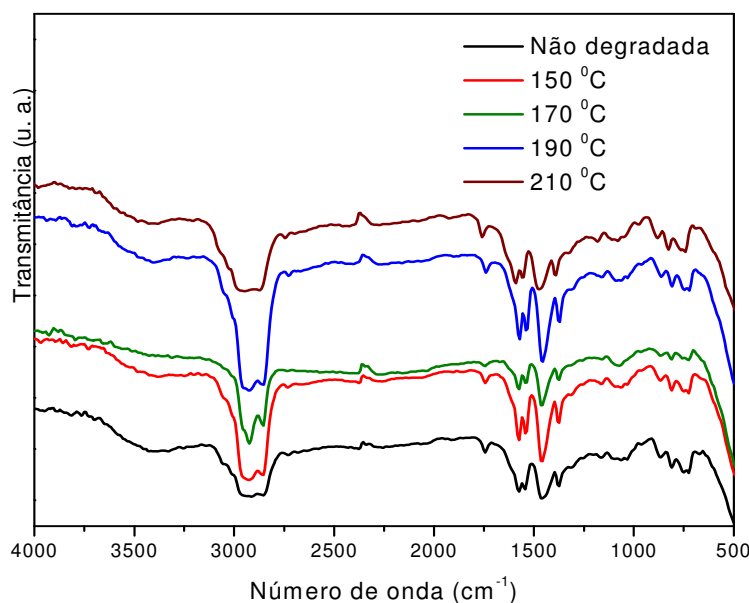


FIGURA 5.1 – Espectros de absorção na região do infravermelho da graxa lubrificante à base de sabão de cálcio não degradada e submetida à degradação a diferentes temperaturas durante 1 hora.

Os espectros da Figura 5.1 apresentam bandas fracas e largas a aproximadamente 3400 cm^{-1} , para todas as amostras (não degradada e submetidas à degradação nas diferentes temperaturas de estudo), relativas provavelmente à presença de grupamentos O—H (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2006).

Na região de 2900 a 2800 cm^{-1} , os espectros apresentam bandas características de vibrações de deformação axial de C—H de grupos CH_2 e CH_3 de alcanos, as quais sofreram apenas modificações na intensidade para as amostras degradadas, devido possivelmente a modificações sofridas na estrutura da graxa lubrificante com a formação de novos compostos.

Podem ser observadas bandas características na região de 1750 cm^{-1} , provavelmente referentes à vibração de deformação axial da carbonila (C=O) de ésteres, tanto no perfil da curva da graxa não degradada, quanto naqueles relativos às amostras degradadas nas quatro temperaturas de trabalho, que são corroboradas por Silverstein e Webster (2006). A pequena intensidade destas bandas pode ser

justificada pela influência dos grupos participantes da composição da graxa lubrificante, que apresenta aditivos que afetam a frequência em que a banda característica surge. Além disso, existe a presença de um metal alcalino que, de certa forma, irá influenciar no espectro da amostra estudada.

A região de 1600 a 1300 cm^{-1} apresenta bandas características da deformação angular de grupos CH_3 presentes em cetonas e ésteres. A presença de cetonas e ésteres conduz ao aparecimento de deformações axial e angular do tipo $\text{C}-\text{C}(\text{C}=\text{O})-\text{O}$.

A Figura 5.2 apresenta os espectros das amostras de graxa lubrificante à base de sabão de cálcio estudadas, antes da degradação e submetidas à degradação durante 6 horas, nas temperaturas de degradação escolhidas.

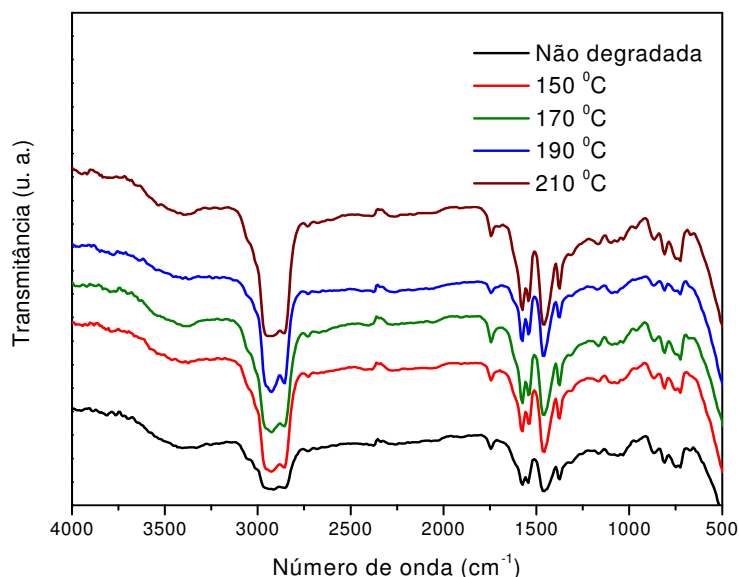


FIGURA 5.2 – Espectros de absorção na região do infravermelho da graxa lubrificante à base de sabão de cálcio não degradada e submetida à degradação a diferentes temperaturas durante 6 horas.

As bandas apresentadas nos espectros da Figura 5.2 mostram que não houve mudança nas amostras com relação ao tempo de degradação no que diz respeito

aos seus espectros na região de infravermelho. Foram detectadas as seguintes vibrações: bandas fracas e largas a aproximadamente 3400 cm^{-1} , referentes provavelmente à presença de grupamentos O—H impedidos ou participantes de ligações hidrogênio; bandas características de vibrações de deformação axial de C—H de grupos CH_2 e CH_3 de alcanos na região de 2900 a 2800 cm^{-1} , na região de 1750 cm^{-1} , referentes à vibração da carbonila (C=O) de ácidos carboxílicos ou aldeídos gerados como produtos de oxidação; na região de 1600 a 1300 cm^{-1} , bandas características da deformação angular de grupos CH_3 presentes em cetonas e ésteres, levando ao surgimento de deformações axial e angular do tipo C—C(C=O)—O.

Na Figura 5.3 estão apresentados os espectros das graxas lubrificantes à base de sabão de lítio, antes do processo de degradação e após as amostras serem submetidas à degradação por um período de tempo de 1 h nas temperaturas de 150 , 170 , 190 e $210\text{ }^\circ\text{C}$.

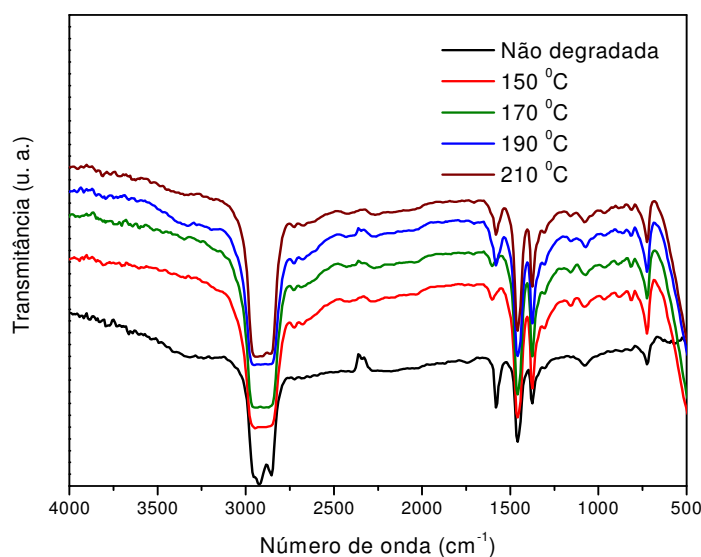


FIGURA 5.3 – Espectros de absorção na região do infravermelho da graxa lubrificante à base de sabão de lítio não degradada e submetida à degradação a diferentes temperaturas durante 1 hora.

No espectro da amostra não degradada, Figura 5.3, podem ser observadas bandas fortes e largas, características de vibrações de deformação axial de C—H de grupos CH₂ e CH₃ de alcanos na região de 2900 a 2800 cm⁻¹. Os espectros obtidos das amostras não degradada e submetidas à degradação foram similares.

Na região de 1600 a 1300 cm⁻¹, podem-se observar bandas características da deformação angular de grupos CH₃ presentes em cetonas e ésteres, levando ao surgimento de deformações axial e angular do tipo C—C(C=O)—O. A banda na região de 1581 cm⁻¹ apresentou-se moderada e aguda para a amostra não degradada, tendo diminuído sua intensidade nas amostras degradadas nas diferentes temperaturas. Pode-se atribuir esse fato ao processo de decomposição das amostras.

A presença de bandas na região de 900 a 600 cm⁻¹ refere-se à deformação angular assimétrica das ligações C—H de grupos CH₂ (725 cm⁻¹). Tais bandas também estão presentes nos espectros das amostras degradadas.

Na região de 600 a 500 cm⁻¹ surgiram sinais nos espectros referentes às amostras submetidas à degradação que podem ser atribuídos à formação de óxido de lítio.

Os espectros das graxas lubrificantes à base de sabão de lítio não degradada e submetidas à degradação durante 6 horas, nas quatro temperaturas destacadas na metodologia estão apresentados na Figura 5.4.

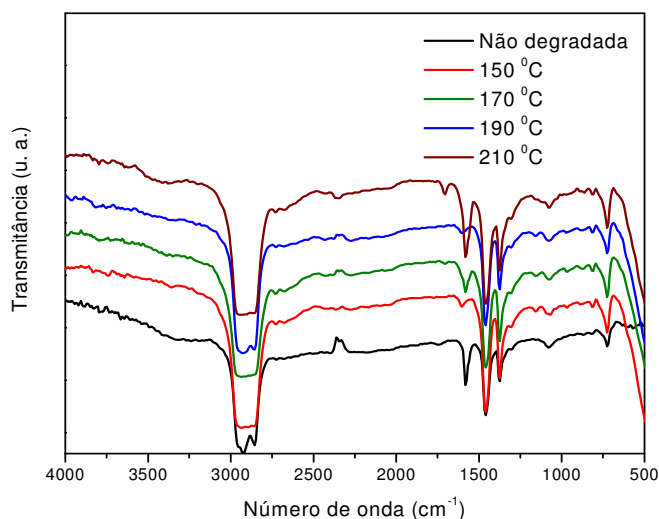


FIGURA 5.4 – Espectros de absorção na região do infravermelho da graxa lubrificante à base de sabão de lítio não degradada e submetida à degradação a diferentes temperaturas durante 6 horas.

Na Figura 5.4 pode-se observar que os espectros das amostras de graxas lubrificantes (não degradada e submetidas à degradação por um período de 6 horas) não sofreram modificações com relação à degradação feita apenas durante 1 hora (Figura 5.3). As bandas observadas seguiram o mesmo padrão dos espectros da Figura 5.3: bandas fortes e largas, características de vibrações de deformação axial de C—H de grupos CH₂ e CH₃ de alcanos na região de 2900 a 2800 cm⁻¹; na região de 1600 a 1300 cm⁻¹, observam-se bandas características da deformação angular de grupos CH₃ presentes em cetonas e ésteres, que têm como consequência o surgimento de deformações axial e angular do tipo C—C(C=O)—O. A banda na região de 1581 cm⁻¹ apresentou-se moderada e aguda para a amostra não degradada, tendo diminuído sua intensidade nas amostras degradadas nas diferentes temperaturas, principalmente nas temperaturas de 150 e 190 °C, podendo justificar-se pela influência de diferentes parâmetros que podem afetar o processo de decomposição das amostras, tais como programa de temperatura, razão de aquecimento e fluxo do gás da atmosfera circundante; e, por fim, a presença de bandas na região de 900 a 600 cm⁻¹ referentes à deformação angular assimétrica

das ligações C—H de grupos CH₂ (725 cm⁻¹). Na região de 600 a 500 cm⁻¹ surgiram sinais nos espectros referentes às amostras submetidas à degradação que podem estar relacionados à formação de óxido de lítio.

5.2 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear é aplicada na área da Química como ferramenta para análise estrutural de compostos orgânicos e inorgânicos (TORMENA, 2008).

Dentre os espectros de núcleos mais utilizados na espectroscopia de RMN estão o de hidrogênio (¹H) e o de carbono (¹³C) (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2006). Tais técnicas foram aplicadas ao estudo das amostras de graxas lubrificantes (não degradada e submetidas à degradação), utilizando o ciclohexano deuterado como solvente.

5.2.1 Ressonância Magnética Nuclear de ¹H

A Figura 5.5 apresenta o espectro de ressonância magnética nuclear de próton (RMN ¹H) para a amostra de graxa lubrificante à base de sabão de cálcio não degradada.

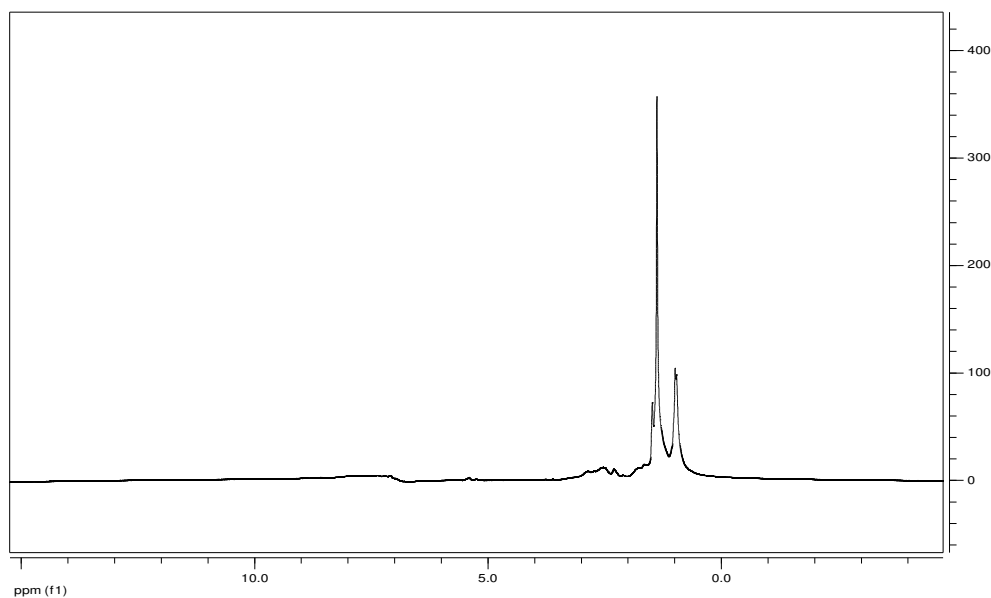


FIGURA 5.5 – Espectro de ressonância magnética nuclear de próton da graxa lubrificante à base de sabão de cálcio não degradada.

O espectro da Figura 5.5 mostra pequenos sinais no intervalo de 0,5 a 2,0 ppm, possivelmente relacionados a hidrogênios de grupos parafínicos (—CH_3 , —CH_2 e —CH) (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2006). O sinal em 1,38 ppm refere-se ao solvente ciclohexano deuterado.

O espectro de RMN ^1H para a amostra de graxa lubrificante à base de sabão de cálcio submetida à degradação à temperatura de $170\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora está apresentado na Figura 5.6.

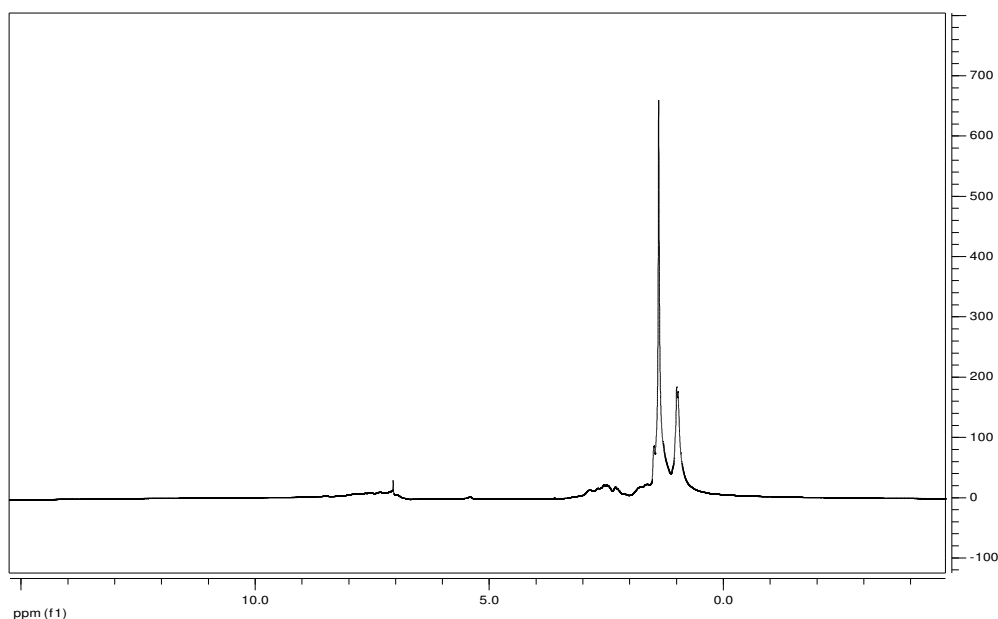


FIGURA 5.6 – Espectro de ressonância magnética nuclear de próton da graxa lubrificante à base de sabão de cálcio submetida à degradação à temperatura de 170 °C durante 1 hora.

No espectro da Figura 5.6 pode-se observar um pequeno sinal no intervalo de 6,0 a 7,0 ppm que pode ser atribuído à absorção de hidrogênios do benzeno (CONSTANTINO, 2008). À exceção deste sinal, o espectro seguiu o padrão da graxa não degradada: pequenos sinais no intervalo de 0,5 a 2,0 ppm, possivelmente relacionados à ressonância de hidrogênios de grupos parafínicos (—CH_3 , —CH_2 e —CH) (SHARMA e STIPANOVIC, 2003).

Na Figura 5.7 apresenta-se o espectro de ressonância magnética nuclear de próton (RMN ^1H) para a amostra de graxa lubrificante à base de sabão de lítio não degradada.

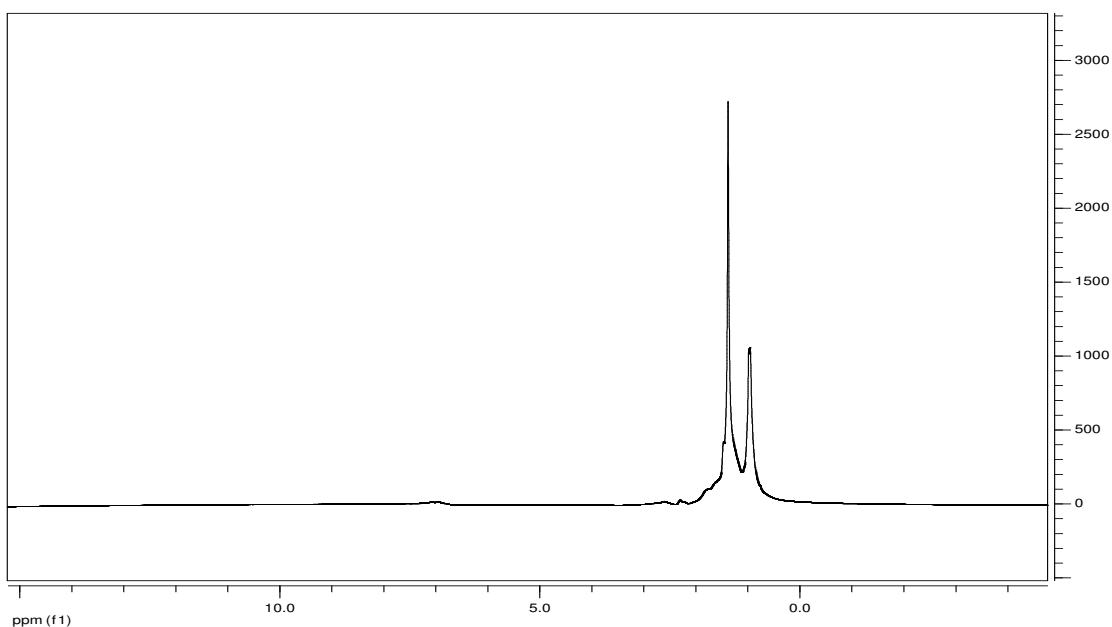


FIGURA 5.7 – Espectro de ressonância magnética nuclear de próton da graxa lubrificante à base de sabão de lítio não degradada.

O espectro da Figura 5.7 mostra pequenos sinais no intervalo de 0,5 a 2,0 ppm, possivelmente relacionados à ressonância de hidrogênios de grupos parafínicos (—CH_3 , —CH_2 e —CH) (SHARMA e STIPANOVIC, 2003).

As Figuras 5.8 e 5.9 apresentam os espectros de ressonância magnética nuclear de próton (RMN ^1H) para as amostras de graxa lubrificante à base de sabão de lítio submetidas à degradação a $170\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 e 6 horas, respectivamente.

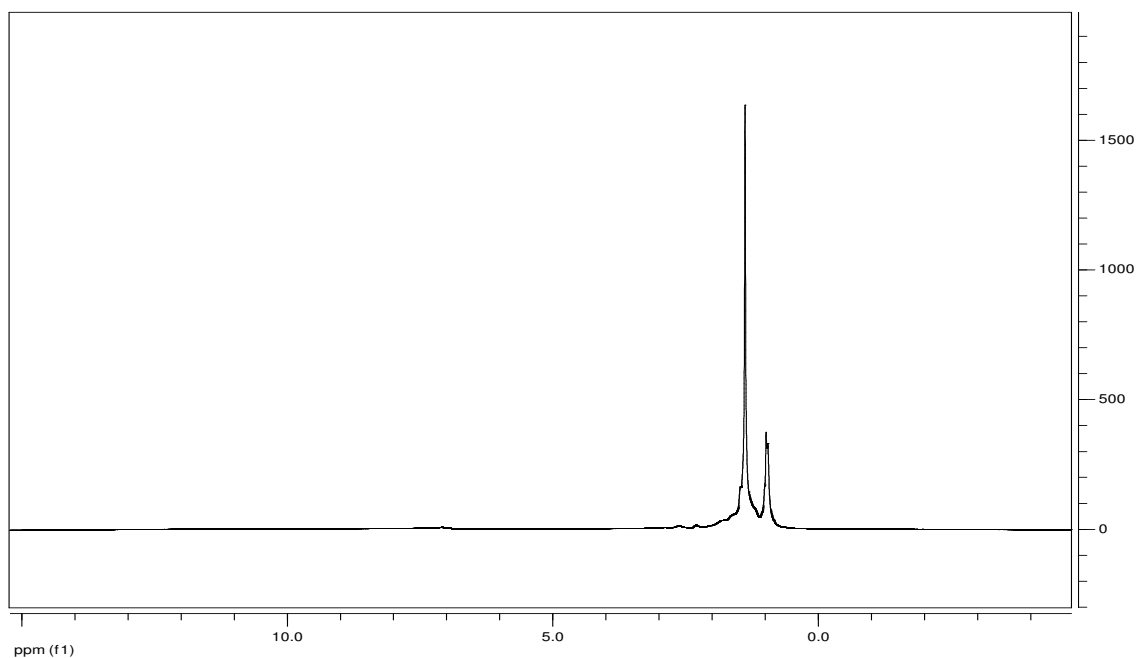


FIGURA 5.8 – Espectro de ressonância magnética nuclear de próton da graxa lubrificante à base de sabão de lítio submetida à degradação à temperatura de 170 °C durante 1 hora.

Os resultados mostram que não houve modificações nos espectros das amostras degradadas, permanecendo os sinais característicos da amostra não degradada: pequenos sinais no intervalo de 0,5 a 2,0 ppm, possivelmente relacionados à ressonância de hidrogênios de grupos parafínicos ($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}$) (SHARMA e STIPANOVIC, 2003).

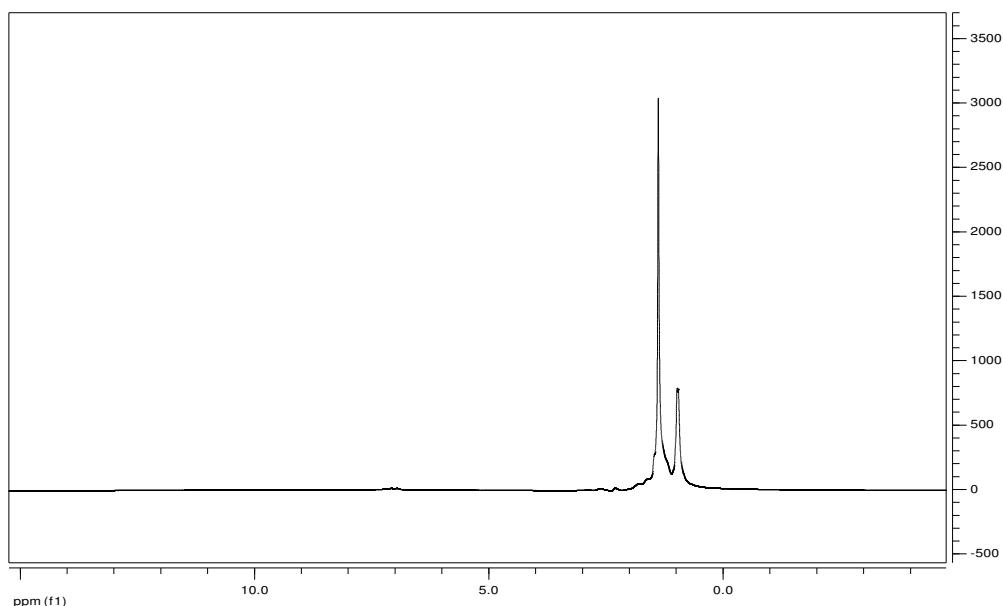


FIGURA 5.9 – Espectro de ressonância magnética nuclear de próton da graxa lubrificante à base de sabão de lítio submetida à degradação à temperatura de 170 °C durante 6 horas.

5.2.2 Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C

A Figura 5.10 apresenta o espectro de ressonância magnética nuclear de carbono para a amostra de graxa lubrificante à base de sabão de cálcio não degradada.

Observa-se a presença de sinais no intervalo de 10 a 30 ppm, característicos de carbonos de grupos CH_3 , CH_2 e CH . O sinal em 26,4 ppm refere-se ao solvente ciclohexano deuterado. Há, também, pequenos sinais no intervalo de 120 a 150 ppm, provavelmente relacionados a carbonos de aromáticos.

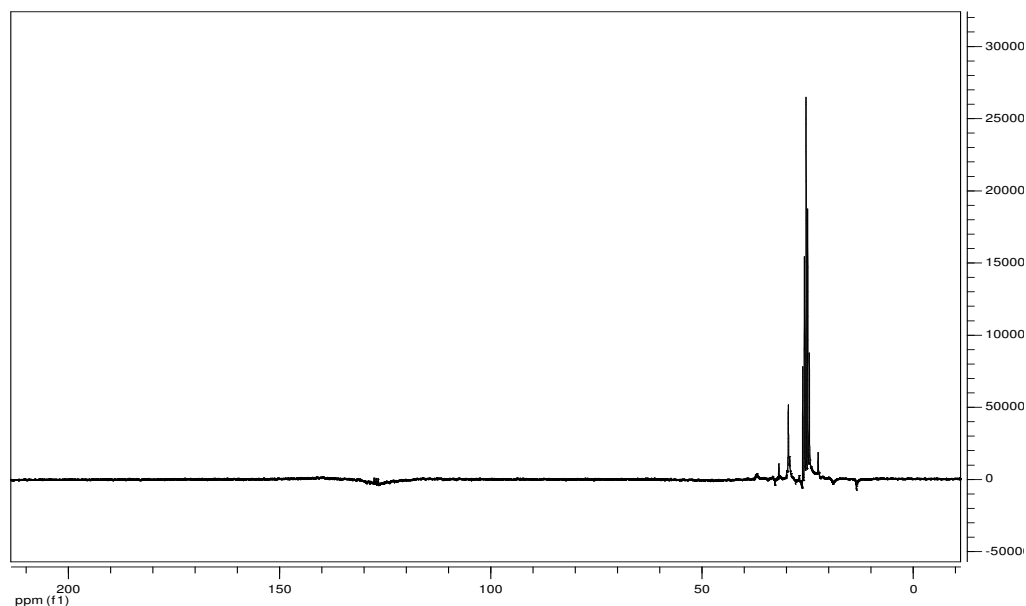


FIGURA 5.10 – Espectro de ressonância magnética nuclear de carbono da graxa lubrificante à base de sabão de cálcio não degradada.

A Figura 5.11 mostra o espectro da amostra de graxa lubrificante à base de cálcio submetida à degradação durante 1 hora, à temperatura de 170 °C.

Pode-se perceber que não houve modificação com relação ao espectro da amostra não degradada, apresentando os mesmos sinais: no intervalo de 10 a 30 ppm, característicos de carbonos de grupamentos CH₃, CH₂ e CH e no intervalo de 120 a 150 ppm, provavelmente relativos a carbonos de aromáticos.

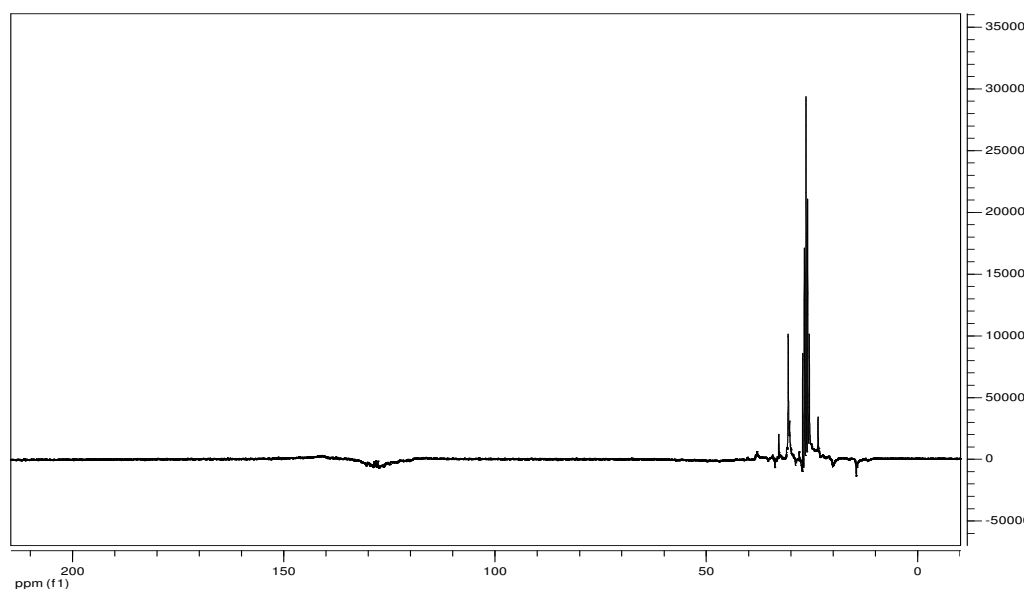


FIGURA 5.11 – Espectro de ressonância magnética nuclear de carbono da graxa lubrificante à base de sabão de cálcio submetida à degradação na temperatura de 170 °C durante 1 hora.

As Figuras 5.12, 5.13 e 5.14 apresentam os espectros de ressonância magnética nuclear de carbono para as amostras de graxa lubrificante à base de sabão de lítio não degradada, submetida à degradação durante 1 hora a 170 °C e durante 6 horas a 170 °C, respectivamente.

Os espectros das amostras da graxa à base de sabão de lítio (não degradada e submetidas à degradação) foram semelhantes àqueles das amostras à base de sabão de cálcio, apresentando os seguintes sinais: no intervalo de 10 a 30 ppm, característicos de carbonos de grupamentos CH₃, CH₂ e CH e pequenos sinais no intervalo de 120 a 150 ppm, provavelmente relacionados a carbonos de aromáticos.

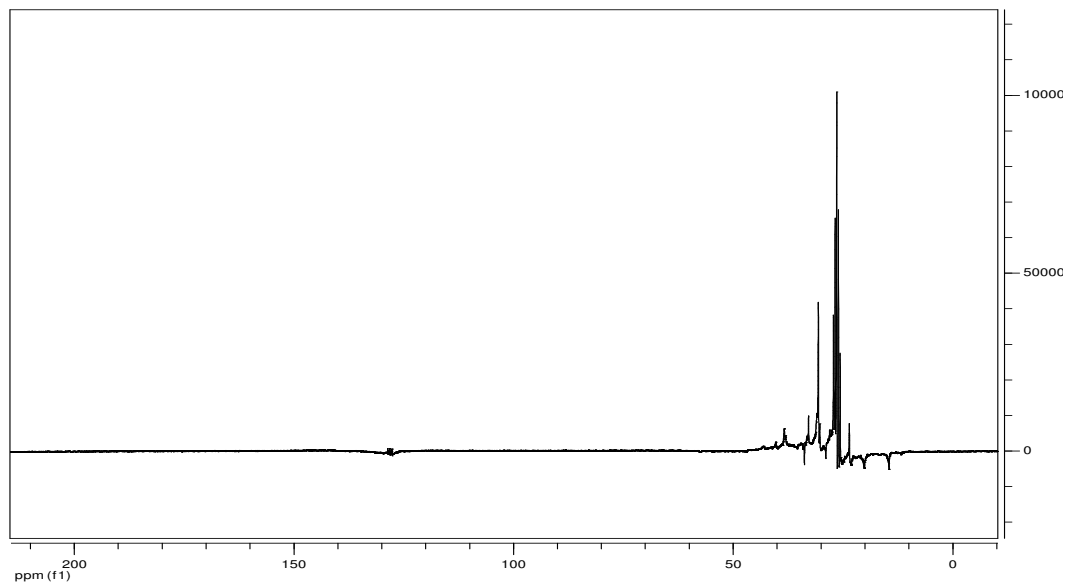


FIGURA 5.12 – Espectro de ressonância magnética nuclear de carbono da graxa lubrificante à base de sabão de lítio não degradada.

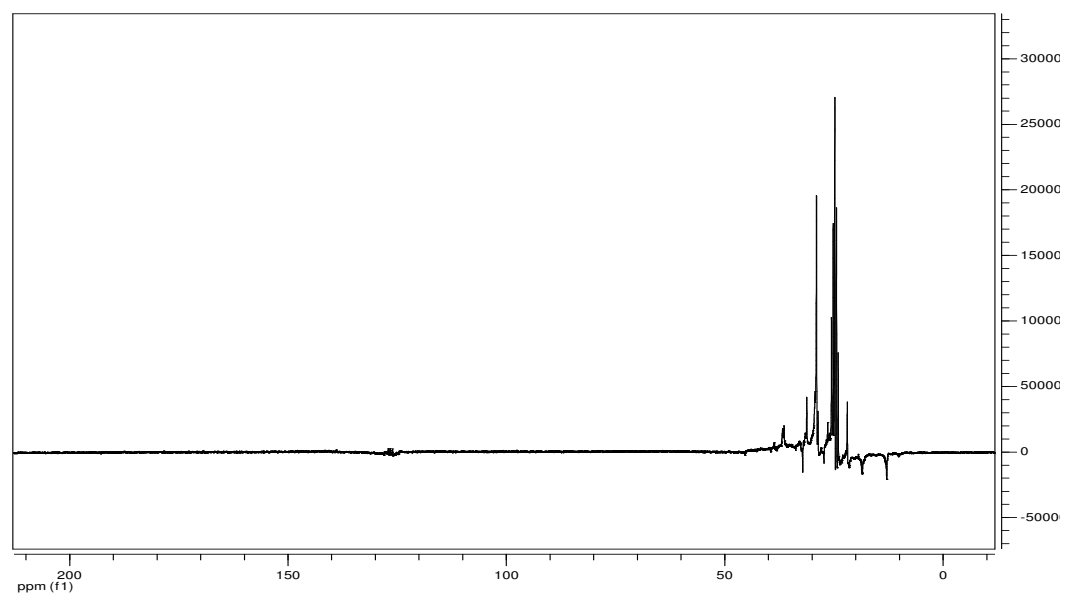


FIGURA 5.13 – Espectro de ressonância magnética nuclear de carbono da graxa lubrificante à base de sabão de lítio submetida à degradação na temperatura de 170 °C durante 1 hora.

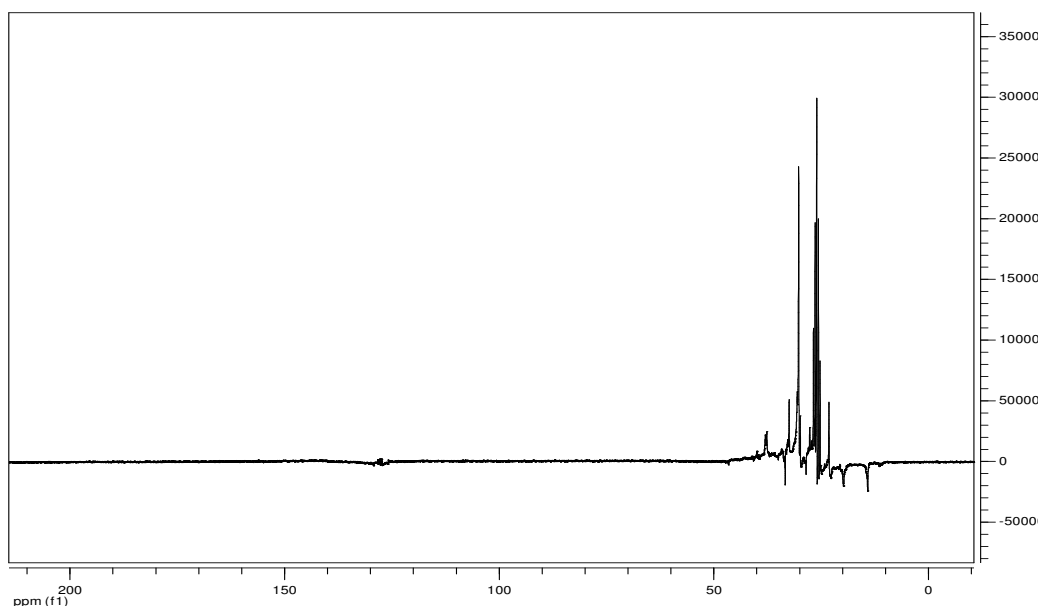


FIGURA 5.14 – Espectro de ressonância magnética nuclear de carbono da graxa lubrificante à base de sabão de lítio submetida à degradação na temperatura de 170 °C durante 6 horas.

5.3 ANÁLISE TÉRMICA

O Estudo Termogravimétrico foi realizado sob duas diferentes atmosferas, nitrogênio e oxigênio, e duas razões de aquecimento (10 e 20 °C.min⁻¹), com o intuito de investigar a estabilidade térmica das graxas lubrificantes com relação à influência do tempo e da temperatura.

5.3.1 Influência da Temperatura

A Figura 5.15 apresenta as curvas termogravimétricas para as amostras de graxa à base de sabão de cálcio analisadas em atmosfera de nitrogênio, à razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, não degradada e submetidas à degradação durante 1 e 6 horas, nas temperaturas de 150, 170, 190 e 210 $^{\circ}\text{C}$. Foi investigada a influência da temperatura nos dois diferentes tempos de degradação.

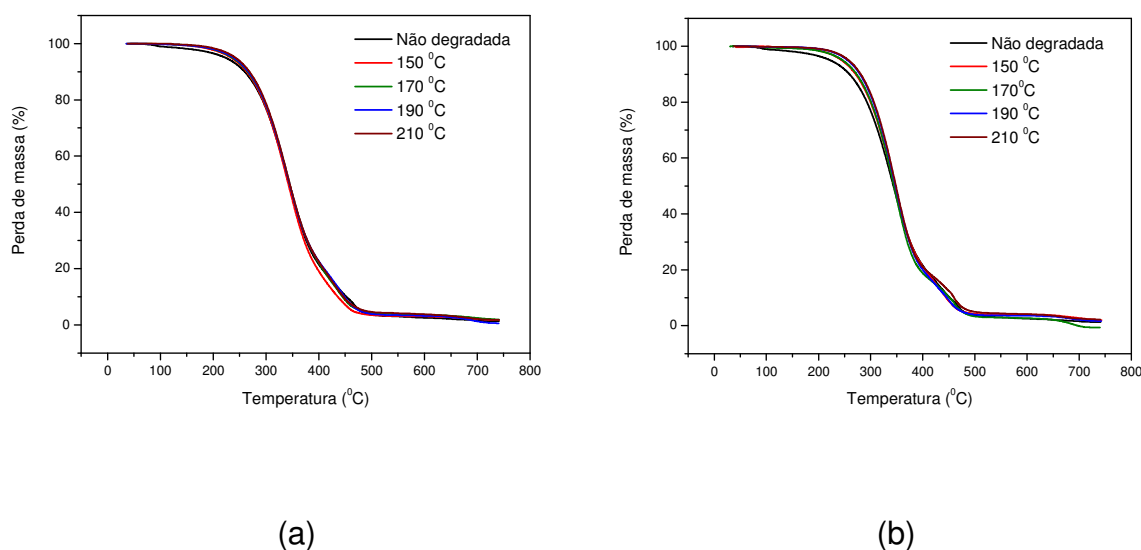


FIGURA 5.15 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de cálcio, em atmosfera de nitrogênio, à razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$: (a) Submetida à degradação durante 1 hora; (b) Submetida à degradação durante 6 horas.

Observa-se que, em atmosfera inerte, as amostras apresentaram comportamento semelhante, com pequenas modificações na temperatura de início de decomposição, como mostra a Tabela 5.1, cuja temperatura mais baixa ocorreu na amostra submetida à degradação a 150 $^{\circ}\text{C}$. Pode-se perceber que houve uma uniformidade no comportamento das amostras com relação ao aumento da temperatura de degradação, ou seja, à medida que a temperatura de degradação aumentou, ocorreu um aumento na temperatura inicial de decomposição.

A Tabela 5.1 apresenta os resultados da análise termogravimétrica das graxas lubrificantes à base de cálcio e de lítio, em atmosfera de nitrogênio, submetida às razões de aquecimento de 10 e 20 °C.min⁻¹.

TABELA 5.1 – Resultado da análise termogravimétrica das graxas lubrificantes à base de cálcio e de lítio não degradadas, em atmosfera de nitrogênio.

TIPO DE ESPESSANTE	RAZÃO DE AQUECIMENTO	ETAPA	T _{inicial} (°C)	T _{pico} (°C)	T _{final} (°C)	Δm (%)
Sabão de cálcio	10 °C.min ⁻¹	1 ^a	134,50	341,46	423,90	92,90
		2 ^a	454,90	468,36	505,30	5,96
	20 °C.min ⁻¹	1 ^a	141,00	360,50	423,90	78,00
		2 ^a	426,50	457,54	511,80	16,32
		3 ^a	643,50	705,36	732,70	1,19
Sabão de lítio	10 °C.min ⁻¹	1 ^a	155,20	309,10	381,30	66,10
		2 ^a	383,90	417,76	489,80	31,20
		3 ^a	562,10	598,72	662,90	2,29
	20 °C.min ⁻¹	1 ^a	157,80	431,80	528,50	96,39

Observa-se que, à razão de aquecimento de 20 °C.min⁻¹, em atmosfera inerte, as amostras apresentaram comportamento semelhante às analisadas sob razão de aquecimento menor, com pequenas modificações na temperatura de início de decomposição, conforme mostra a Tabela 5.1.

As demais curvas TG das graxas lubrificantes à base de sabão de cálcio, sob atmosfera de nitrogênio, cujos dados estão apresentados nas Tabelas 5.2 a 5.5, estão apresentadas no APÊNDICE A.

A Tabela 5.2 apresenta os resultados da análise termogravimétrica das graxas lubrificantes à base de cálcio submetida à degradação durante 1 h, em atmosfera de nitrogênio, submetida à razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

TABELA 5.2 – Resultado da análise termogravimétrica da graxa lubrificante à base de cálcio submetida à degradação durante 1 h, analisada em atmosfera de nitrogênio, à razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

TEMPERATURA DE DEGRADAÇÃO ($^{\circ}\text{C}$)	ETAPA	T_{inicial} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{pico} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{final} ($^{\circ}\text{C}$)	Δm (%)
150 $^{\circ}\text{C}$	1 ^a	138,40	340,57	401,90	86,73
	2 ^a	417,40	450,21	489,80	10,61
170 $^{\circ}\text{C}$	1 ^a	144,80	339,72	408,40	85,50
	2 ^a	418,70	449,64	491,10	12,15
190 $^{\circ}\text{C}$	1 ^a	156,50	339,50	411,00	79,92
	2 ^a	417,40	445,13	493,70	14,00
	3 ^a	647,40	691,22	724,90	2,08
210 $^{\circ}\text{C}$	1 ^a	172,00	338,36	408,40	79,54
	2 ^a	412,30	445,98	474,30	13,13
	3 ^a	633,20	687,65	724,90	1,58

Com relação às amostras submetidas à degradação, aquela que apresentou menor temperatura de início de decomposição foi a amostra submetida à degradação a 150 $^{\circ}\text{C}$.

Na Tabela 5.3 estão apresentados os resultado da análise termogravimétrica da graxa lubrificante à base de cálcio submetida à degradação durante 6 h, em atmosfera de nitrogênio, à razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

TABELA 5.3 – Resultado da análise termogravimétrica da graxa lubrificante à base de cálcio submetida à degradação durante 6 h, analisada em atmosfera de nitrogênio, à razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

TEMPERATURA DE DEGRADAÇÃO ($^{\circ}\text{C}$)	ETAPA	T_{inicial} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{pico} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{final} ($^{\circ}\text{C}$)	Δm (%)
150 $^{\circ}\text{C}$	1 ^a	160,30	342,36	407,10	81,02
	2 ^a	411,00	445,02	495,00	14,10
	3 ^a	634,50	669,56	728,80	1,73
170 $^{\circ}\text{C}$	1 ^a	174,60	346,94	409,70	82,56
	2 ^a	412,30	460,56	495,00	13,22
	3 ^a	625,40	686,52	723,60	3,09
190 $^{\circ}\text{C}$	1 ^a	175,80	345,58	407,10	81,79
	2 ^a	409,70	452,13	504,00	14,49
	3 ^a	633,20	685,62	723,60	1,64
210 $^{\circ}\text{C}$	1 ^a	196,50	349,26	411,00	80,68
	2 ^a	416,10	460,10	489,80	12,87
	3 ^a	617,70	670,34	706,80	1,56

As amostras submetidas à degradação durante 6 horas (Figura 5.15b) apresentaram comportamento semelhante àquelas tratadas durante 1 hora, no que se referem aos perfis das curvas termogravimétricas. As temperaturas de início de decomposição deslocaram-se para patamares mais elevados do que para as amostras submetidas à degradação durante 1 hora.

Com relação ao número de etapas e perda inicial de massa, pode-se afirmar que não houve modificações significativas à medida que foram utilizadas temperaturas de degradação superiores.

A Tabela 5.4 apresenta o resultado da análise termogravimétrica da graxa lubrificante à base de cálcio submetida à degradação durante 1 h, em atmosfera de nitrogênio, à razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

TABELA 5.4 – Resultado da análise termogravimétrica da graxa lubrificante à base de cálcio submetida à degradação durante 1 h, em atmosfera de nitrogênio, à razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

TEMPERATURA DE DEGRADAÇÃO ($^{\circ}\text{C}$)	ETAPA	T_{inicial} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{pico} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{final} ($^{\circ}\text{C}$)	Δm (%)
150 $^{\circ}\text{C}$	1 ^a	160,30	362,03	432,90	82,39
	2 ^a	439,40	488,44	514,30	12,62
	3 ^a	637,10	691,61	730,10	1,22
170 $^{\circ}\text{C}$	1 ^a	168,10	361,32	435,50	82,02
	2 ^a	443,30	484,38	523,40	10,45
	3 ^a	662,90	696,60	732,70	1,21
190 $^{\circ}\text{C}$	1 ^a	177,10	364,89	461,40	87,52
	2 ^a	467,80	477,99	526,00	6,78
	3 ^a	646,10	713,01	733,00	3,63
210 $^{\circ}\text{C}$	1 ^a	179,70	361,93	425,20	79,63
	2 ^a	426,50	452,28	511,80	16,98

As temperaturas de início de decomposição mostraram-se mais elevadas nas amostras analisadas à razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Tal fato é corroborado por Cavalheiro et al. (1995), cujo trabalho confirmou que quando é utilizada uma velocidade de aquecimento mais alta, a variação de massa causada pelo fenômeno só será detectada quando o termopar da amostra já estiver acusando uma temperatura mais elevada do que aquela em que a transição de fato ocorreu, acarretando em um deslocamento das perdas de massa para temperaturas maiores.

TABELA 5.5 – Resultado da análise termogravimétrica da graxa lubrificante à base de cálcio submetida à degradação durante 6 h, em atmosfera de nitrogênio, à razão de aquecimento de 20 °C.min⁻¹.

TEMPERATURA DE DEGRADAÇÃO (°C)	ETAPA	T _{inicial} (°C)	T _{pico} (°C)	T _{final} (°C)	Δm (%)
150 °C	1 ^a	170,70	364,74	432,90	82,42
	2 ^a	435,50	462,06	522,10	13,54
	3 ^a	644,80	685,75	730,10	1,15
170 °C	1 ^a	174,60	396,02	434,20	84,10
	2 ^a	436,80	460,10	522,10	12,71
	3 ^a	621,60	690,54	723,60	1,89
190 °C	1 ^a	197,80	370,48	431,70	81,34
	2 ^a	438,10	463,01	516,90	11,94
	3 ^a	643,50	683,07	731,40	1,21
210 °C	1 ^a	200,40	369,39	435,50	81,26
	2 ^a	453,60	468,98	535,00	10,39
	3 ^a	631,90	709,70	732,70	1,89

No que se refere às amostras analisadas em atmosfera de oxigênio, a Tabela 5.6 apresenta os resultados da análise termogravimétrica das graxas lubrificantes à base de cálcio e de lítio não degradadas.

TABELA 5.6 – Resultado da análise termogravimétrica das graxas lubrificantes à base de cálcio e de lítio não degradadas, em atmosfera de oxigênio.

TIPO DE ESPESSANTE	RAZÃO DE AQUECIMENTO	ETAPA	T _{inicial} (°C)	T _{pico} (°C)	T _{final} (°C)	Δm (%)
Sabão de cálcio	10 °C.min ⁻¹	1 ^a	130,19	131,16	383,37	80,22
		2 ^a	394,36	394,75	563,86	16,12
	20 °C.min ⁻¹	1 ^a	140,36	352,56	397,22	78,62
		2 ^a	420,25	422,20	566,57	16,96
Sabão de lítio	10 °C.min ⁻¹	1 ^a	144,10	323,77	352,71	72,18
		2 ^a	362,01	394,86	575,27	23,78
	20 °C.min ⁻¹	1 ^a	156,98	326,08	349,55	76,20
		2 ^a	358,44	490,47	559,90	20,73

Em atmosfera de oxigênio, as amostras da graxa à base de sabão de cálcio não degradadas apresentaram comportamento semelhante àquele observado em atmosfera inerte. Houve pequenas modificações na temperatura de início de decomposição seguindo a tendência de que amostras tratadas a temperaturas mais elevadas apresentaram temperatura de início de decomposição mais elevadas (Tabelas 5.6 a 5.10).

Na Figura 5.16 estão apresentadas as curvas termogravimétricas para as amostras de graxa à base de sabão de cálcio analisadas em atmosfera de oxigênio, a razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, não degradada e submetidas à degradação durante 1 e 6 horas, nas temperaturas de 150 e 210 °C.

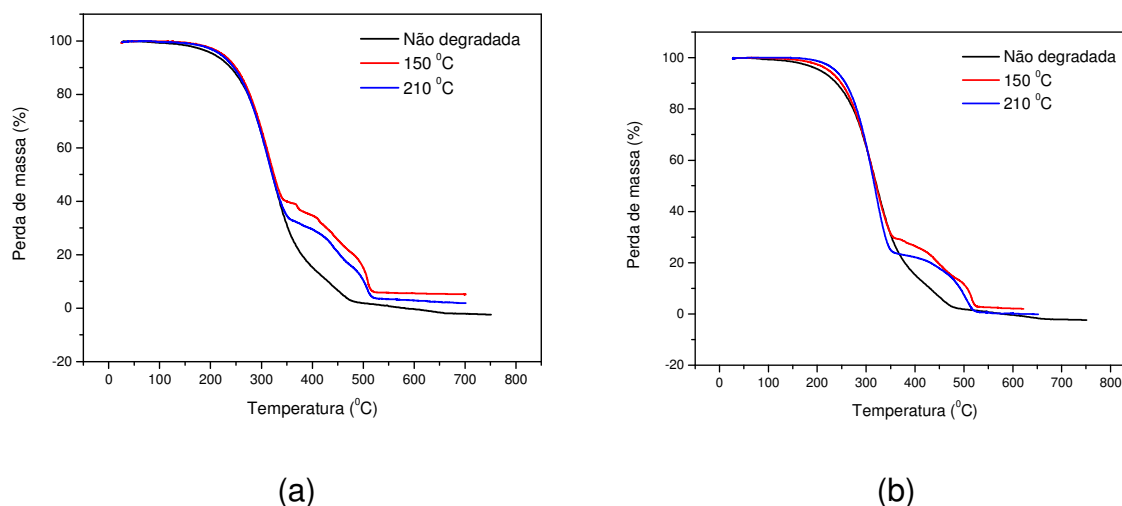


FIGURA 5.16 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de cálcio, em atmosfera de oxigênio, à razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$: (a) Submetida à degradação durante 1 hora; (b) Submetida à degradação durante 6 horas.

Observaram-se modificações nos perfis das curvas submetidas a tratamento térmico com relação àquelas não tratadas. As curvas mostram que, em atmosfera de oxigênio, a aproximadamente $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, as perdas de massa na segunda etapa foram mais significativas para as amostras submetidas a tratamento térmico do que nas amostras não degradadas. Além disso, próximo a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, houve uma pequena inflexão nas curvas, para as amostras submetidas à degradação, provavelmente devido ao fato das amostras terem sofrido combustão, o que exigiu grande quantidade de energia, provocando um aumento de temperatura aproximadamente a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, o que acarretou em um “escape” da curva de temperatura, tendo a mesma voltado ao seu caminho normal após o processo ter ocorrido e a energia ter sido liberada.

As demais curvas TG das graxas lubrificantes à base de sabão de cálcio, sob atmosfera de oxigênio, cujos dados estão apresentados nas Tabelas 5.6 a 5.10, estão apresentadas no APÊNDICE B.

As Tabelas 5.7 e 5.8 apresentam os resultados da análise termogravimétrica da graxa lubrificante à base de cálcio submetida à degradação durante 1 e 6 h, em atmosfera de oxigênio, à razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

TABELA 5.7 – Resultado da análise termogravimétrica da graxa lubrificante à base de cálcio submetida à degradação durante 1 h, em atmosfera de oxigênio, à razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

TEMPERATURA DE DEGRADAÇÃO ($^{\circ}\text{C}$)	ETAPA	T_{inicial} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{pico} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{final} ($^{\circ}\text{C}$)	Δm (%)
150 $^{\circ}\text{C}$	1 ^a	138,18	331,03	371,53	67,13
	2 ^a	394,40	505,66	544,89	29,51
210 $^{\circ}\text{C}$	1 ^a	139,82	346,48	360,32	66,82
	2 ^a	380,49	504,27	547,77	27,87

TABELA 5.8 – Resultado da análise termogravimétrica da graxa lubrificante à base de cálcio oxigênio submetida à degradação durante 6 h, em atmosfera de, à razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

TEMPERATURA DE DEGRADAÇÃO ($^{\circ}\text{C}$)	ETAPA	T_{inicial} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{pico} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{final} ($^{\circ}\text{C}$)	Δm (%)
150 $^{\circ}\text{C}$	1 ^a	158,90	347,51	375,83	70,82
	2 ^a	397,67	513,49	544,72	24,14
210 $^{\circ}\text{C}$	1 ^a	174,78	340,55	375,35	76,63
	2 ^a	396,45	503,76	564,61	22,13

Nas Tabelas 5.9 e 5.10 estão apresentados os resultados da análise termogravimétrica da graxa lubrificante à base de cálcio submetida à degradação durante 1 e 6 h, em atmosfera de oxigênio, à razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

TABELA 5.9 – Resultado da análise termogravimétrica da graxa lubrificante à base de cálcio submetida à degradação durante 1 h, em atmosfera de oxigênio, à razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

TEMPERATURA DE DEGRADAÇÃO ($^{\circ}\text{C}$)	ETAPA	T_{inicial} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{pico} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{final} ($^{\circ}\text{C}$)	Δm (%)
150 $^{\circ}\text{C}$	1 ^a	166,53	356,76	378,37	65,49
	2 ^a	388,31	534,76	548,11	32,34
210 $^{\circ}\text{C}$	1 ^a	160,84	355,54	398,42	67,87
	2 ^a	426,93	529,31	536,68	28,09

TABELA 5.10 – Resultado da análise termogravimétrica da graxa lubrificante à base de cálcio submetida à degradação durante 6 h, em atmosfera de oxigênio, à razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

TEMPERATURA DE DEGRADAÇÃO ($^{\circ}\text{C}$)	ETAPA	T_{inicial} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{pico} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{final} ($^{\circ}\text{C}$)	Δm (%)
150 $^{\circ}\text{C}$	1 ^a	171,51	358,69	387,87	67,42
	2 ^a	423,37	530,28	542,72	28,70
210 $^{\circ}\text{C}$	1 ^a	182,50	359,98	386,42	66,43
	2 ^a	403,34	535,86	547,28	30,49

À razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera oxidante, as amostras apresentaram comportamento semelhante àquelas analisadas sob razão de aquecimento menor, com pequenas modificações na temperatura de início de decomposição, como mostram as Tabelas 5.9 e 5.10, sendo a amostra submetida à degradação a 150 $^{\circ}\text{C}$ aquela que apresentou temperatura mais baixa.

A Figura 5.17 mostra as curvas termogravimétricas para as amostras de graxa à base de sabão de lítio analisadas em atmosfera de nitrogênio, à razão de

aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, não degradada e submetidas à degradação durante 1 e 6 horas, nas temperaturas de 150, 170, 190 e 210 $^{\circ}\text{C}$.

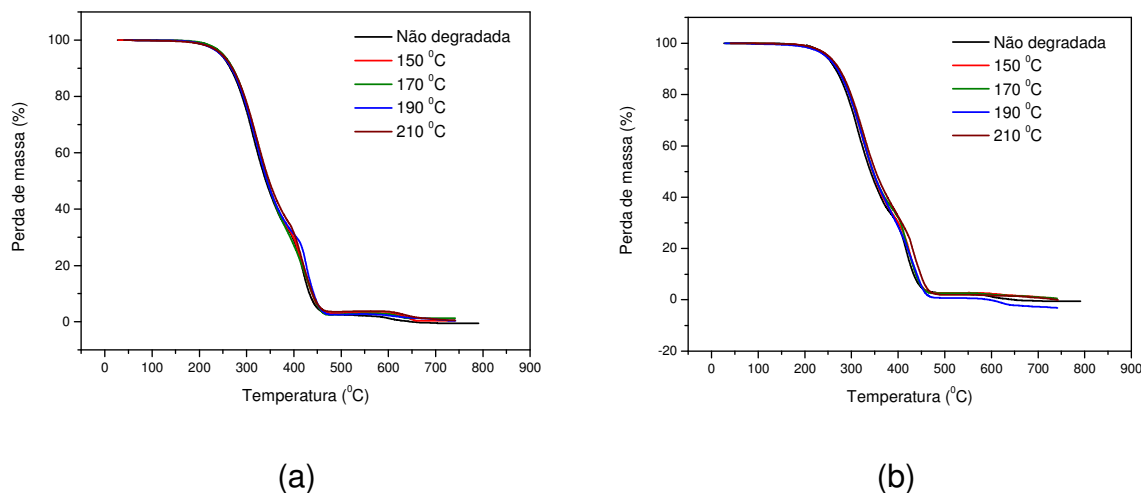


FIGURA 5.17 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de lítio, em atmosfera de nitrogênio, à razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$: (a) Submetida à degradação durante 1 hora; (b) Submetida à degradação durante 6 horas.

As amostras de graxa lubrificante à base de sabão de lítio em atmosfera de nitrogênio apresentaram comportamento semelhante ao das graxas à base de sabão de cálcio, com pequenas modificações na temperatura de início de decomposição, que se mostraram mais elevadas, sendo as amostras submetidas à degradação a 150 $^{\circ}\text{C}$, às duas razões de aquecimento, aquelas que apresentaram menor estabilidade (Tabelas 5.11 e 5.12).

As demais curvas TG das graxas lubrificantes à base de sabão de lítio, sob atmosfera de nitrogênio, cujos dados estão apresentados nas Tabelas 5.11 e 5.12, estão apresentadas no APÊNDICE A.

As Tabelas 5.11 e 5.12 apresentam os resultados da análise termogravimétrica da graxa lubrificante à base de lítio submetida à degradação durante 1 e 6 h, em atmosfera de nitrogênio, à razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

TABELA 5.11 – Resultado da análise termogravimétrica da graxa lubrificante à base de lítio submetida à degradação durante 1 h, em atmosfera de nitrogênio, à razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

TEMPERATURA DE DEGRADAÇÃO ($^{\circ}\text{C}$)	ETAPA	T _{inicial} ($^{\circ}\text{C}$)	T _{pico} ($^{\circ}\text{C}$)	T _{final} ($^{\circ}\text{C}$)	Δm (%)
150 $^{\circ}\text{C}$	1 ^a	172,00	320,55	385,10	66,19
	2 ^a	387,70	414,39	500,10	30,27
	3 ^a	586,70	646,91	668,10	2,84
170 $^{\circ}\text{C}$	1 ^a	190,10	321,60	382,60	66,43
	2 ^a	386,40	436,05	483,30	29,61
	3 ^a	562,10	628,21	653,90	1,77
190 $^{\circ}\text{C}$	1 ^a	192,60	318,24	395,50	67,28
	2 ^a	401,90	425,98	480,70	28,25
	3 ^a	541,50	602,64	652,60	1,33
210 $^{\circ}\text{C}$	1 ^a	193,90	320,33	387,70	63,64
	2 ^a	387,70	417,16	487,20	32,22
	3 ^a	567,30	633,67	679,70	2,68

TABELA 5.12 – Resultado da análise termogravimétrica da graxa lubrificante à base de lítio submetida à degradação durante 6 h, em atmosfera de nitrogênio, à razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

TEMPERATURA DE DEGRADAÇÃO ($^{\circ}\text{C}$)	ETAPA	T_{inicial} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{pico} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{final} ($^{\circ}\text{C}$)	Δm (%)
150 $^{\circ}\text{C}$	1 ^a	175,80	321,30	392,90	67,62
	2 ^a	394,20	426,58	488,50	29,58
	3 ^a	559,60	616,87	656,40	1,18
170 $^{\circ}\text{C}$	1 ^a	191,40	322,28	383,90	62,96
	2 ^a	387,70	414,11	487,20	33,09
	3 ^a	549,20	596,09	630,60	1,89
190 $^{\circ}\text{C}$	1 ^a	192,60	319,80	374,80	61,05
	2 ^a	381,30	441,23	492,40	34,84
	3 ^a	549,20	621,44	655,20	2,90
210 $^{\circ}\text{C}$	1 ^a	193,90	320,33	386,40	63,30
	2 ^a	389,00	417,16	485,90	31,92
	3 ^a	567,30	633,67	681,00	2,69

À razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera inerte, as amostras apresentaram comportamento semelhante às analisadas sob razão de aquecimento menor, com pequenas modificações na temperatura de início de decomposição, sendo a amostra submetida à degradação a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ aquela que apresentou temperatura mais baixa. Houve pequenos deslocamentos para temperaturas mais elevadas durante toda a análise das amostras submetidas à degradação nas quatro temperaturas de trabalho com relação à amostra não degradada, conforme mostram a Figura A.4 (APÊNDICE A).

As Tabelas 5.13 e 5.14 apresentam os resultados da análise termogravimétrica da graxa lubrificante à base de lítio submetida à degradação durante 1 e 6 h, em atmosfera de nitrogênio, à razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

TABELA 5.13 – Resultado da análise termogravimétrica da graxa lubrificante à base de lítio submetida à degradação durante 1 h, em atmosfera de nitrogênio, à razão de aquecimento de 20 °C.min⁻¹.

TEMPERATURA DE DEGRADAÇÃO (°C)	ETAPA	T _{inicial} (°C)	T _{pico} (°C)	T _{final} (°C)	Δm (%)
150 °C	1 ^a	193,90	325,54	390,30	65,78
	2 ^a	395,50	450,68	498,80	30,14
	3 ^a	581,50	639,73	660,30	1,41
170 °C	1 ^a	197,80	344,05	409,70	66,87
	2 ^a	412,30	430,46	510,50	31,19
	3 ^a	568,60	628,93	670,70	1,59
190 °C	1 ^a	199,10	340,70	399,40	61,92
	2 ^a	404,50	442,41	528,50	34,65
210 °C	1 ^a	200,40	339,19	398,10	60,63
	2 ^a	401,90	440,16	518,20	35,48

TABELA 5.14 – Resultado da análise termogravimétrica da graxa lubrificante à base de lítio, em atmosfera de nitrogênio submetida à degradação durante 6 h, à razão de aquecimento de 20 °C.min⁻¹.

TEMPERATURA DE DEGRADAÇÃO (°C)	ETAPA	T _{inicial} (°C)	T _{pico} (°C)	T _{final} (°C)	Δm (%)
150 °C	1 ^a	195,20	333,33	403,20	65,66
	2 ^a	408,40	441,63	513,00	31,62
170 °C	1 ^a	199,10	342,86	399,40	61,88
	2 ^a	403,20	454,08	505,30	35,31
190 °C	1 ^a	204,30	340,23	396,80	62,23
	2 ^a	401,90	434,55	510,50	35,83
210 °C	1 ^a	210,70	344,95	396,80	58,63
	2 ^a	407,10	435,56	518,20	34,11
	3 ^a	563,40	622,55	670,70	1,22

As amostras submetidas à degradação durante 6 horas (Figura 5.17b) apresentaram perfil mais aproximado ao da curva referente à amostra não degradada, no que se referem aos perfis das curvas termogravimétricas, embora tenha ocorrido o deslocamento das temperaturas de início de decomposição para patamares mais elevados do que para as amostras submetidas à degradação durante 1 hora.

Na Figura 5.18 são apresentadas as curvas termogravimétricas para as amostras de graxa à base de sabão de lítio analisadas em atmosfera de oxigênio, à razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, não degradada e submetidas à degradação durante 1 e 6 horas, nas temperaturas de 150 e $210\text{ }^{\circ}\text{C}$.

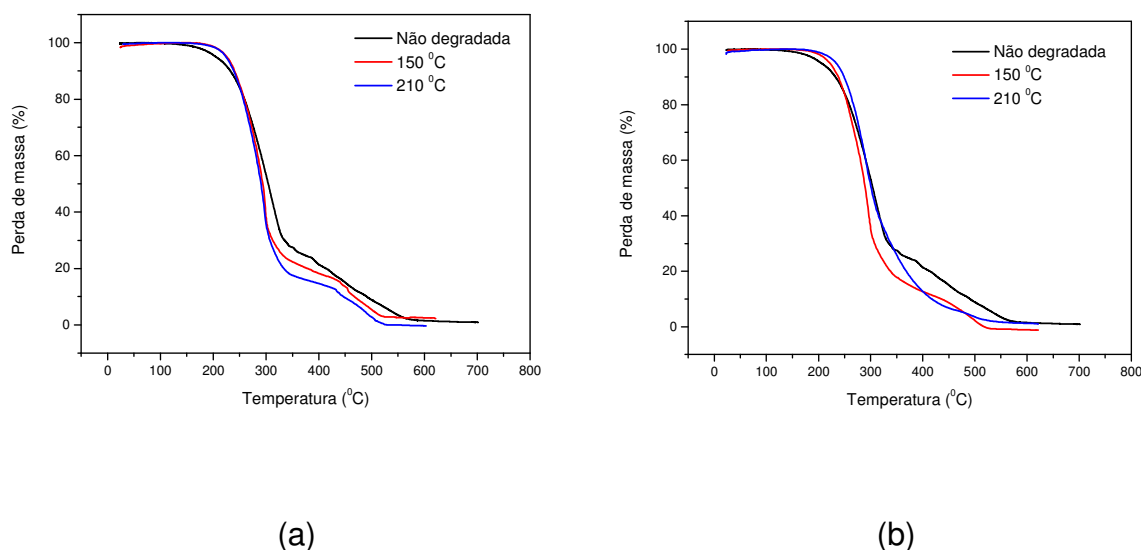


FIGURA 5.18 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de lítio, em atmosfera de oxigênio, à razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$: (a) Submetida à degradação durante 1 hora; (b) Submetida à degradação durante 6 horas.

Em atmosfera de oxigênio, as amostras de graxa lubrificante à base de sabão de lítio submetidas à degradação apresentaram comportamento semelhante ao da amostra não degradada. Houve modificações nas temperaturas de início de decomposição da segunda etapa, podendo ser observado, como mostrado nas

Tabelas 5.15 a 5.18, que, para as amostras submetidas à degradação, as curvas sofreram um deslocamento para temperaturas inferiores, provavelmente devido ao fato do processo de decomposição ser favorecido quando a amostra é submetida à atmosfera oxidante.

As Tabelas 5.15 e 5.18 apresentam os resultados da análise termogravimétrica da graxa lubrificante à base de lítio submetida à degradação durante 1 e 6 h, em atmosfera de nitrogênio, a razões de aquecimento de 10 e 20 °C.min⁻¹.

TABELA 5.15 – Resultado da análise termogravimétrica da graxa lubrificante à base de lítio submetida à degradação durante 1 h, em atmosfera de oxigênio, à razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

TEMPERATURA DE DEGRADAÇÃO (°C)	ETAPA	T _{inicial} (°C)	T _{pico} (°C)	T _{final} (°C)	Δm (%)
150 °C	1 ^a	162,19	297,72	356,84	79,63
	2 ^a	375,84	462,18	544,77	17,87
210 °C	1 ^a	178,18	295,57	344,33	81,94
	2 ^a	388,75	499,05	536,62	15,40

TABELA 5.16 – Resultado da análise termogravimétrica da graxa lubrificante à base de lítio submetida à degradação durante 6 h, em atmosfera de oxigênio, à razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

TEMPERATURA DE DEGRADAÇÃO (°C)	ETAPA	T _{inicial} (°C)	T _{pico} (°C)	T _{final} (°C)	Δm (%)
150 °C	1 ^a	172,96	295,62	333,19	79,00
	2 ^a	346,01	346,56	536,26	19,27
210 °C	1 ^a	182,01	297,18	453,38	94,80
	2 ^a	458,36	459,32	564,45	4,81

TABELA 5.17 – Resultado da análise termogravimétrica da graxa lubrificante à base de lítio submetida à degradação durante 1 h, em atmosfera de oxigênio, à razão de aquecimento de 20 °C.min⁻¹.

TEMPERATURA DE DEGRADAÇÃO (°C)	ETAPA	T _{inicial} (°C)	T _{pico} (°C)	T _{final} (°C)	Δm (%)
150 °C	1 ^a	177,36	319,51	367,90	82,82
	2 ^a	389,78	388,27	574,19	14,73
210 °C	1 ^a	179,66	303,76	365,66	80,11
	2 ^a	388,84	389,22	564,44	16,96

TABELA 5.18 – Resultado da análise termogravimétrica da graxa lubrificante à base de lítio submetida à degradação durante 6 h, em atmosfera de oxigênio, à razão de aquecimento de 20 °C.min⁻¹.

TEMPERATURA DE DEGRADAÇÃO (°C)	ETAPA	T _{inicial} (°C)	T _{pico} (°C)	T _{final} (°C)	Δm (%)
150 °C	1 ^a	180,96	299,04	367,80	75,77
	2 ^a	385,52	386,73	544,47	18,29
210 °C	1 ^a	191,61	295,09	364,20	84,24
	2 ^a	400,73	504,87	540,94	14,61

Observou-se que a amostra submetida à temperatura de 150 °C, durante 1 e 6 horas, às duas razões de aquecimento, apresentou menor temperatura de início de decomposição, conforme Tabelas 5.15 e 5.18.

As demais curvas TG das graxas lubrificantes à base de sabão de lítio, sob atmosfera de oxigênio, cujos dados estão apresentados nas Tabelas 5.15 e 5.18, estão apresentadas no APÊNDICE B.

A partir dos resultados apresentados nas Tabelas 5.15 a 5.18, pode-se afirmar que houve uma uniformidade no comportamento das amostras no que se refere às temperaturas de início de decomposição, sendo as amostras submetidas a

temperaturas mais baixas aquelas que apresentaram menores temperaturas de início.

5.3.2 Influência da Atmosfera

A Figura 5.19 apresenta as curvas termogravimétricas das graxas lubrificantes à base de sabão de cálcio não degradadas, a razões de aquecimento de 10 e 20 °C.min⁻¹, respectivamente, em atmosferas de nitrogênio e oxigênio. O estudo foi realizado para se investigar a influência da atmosfera na decomposição térmica das graxas.

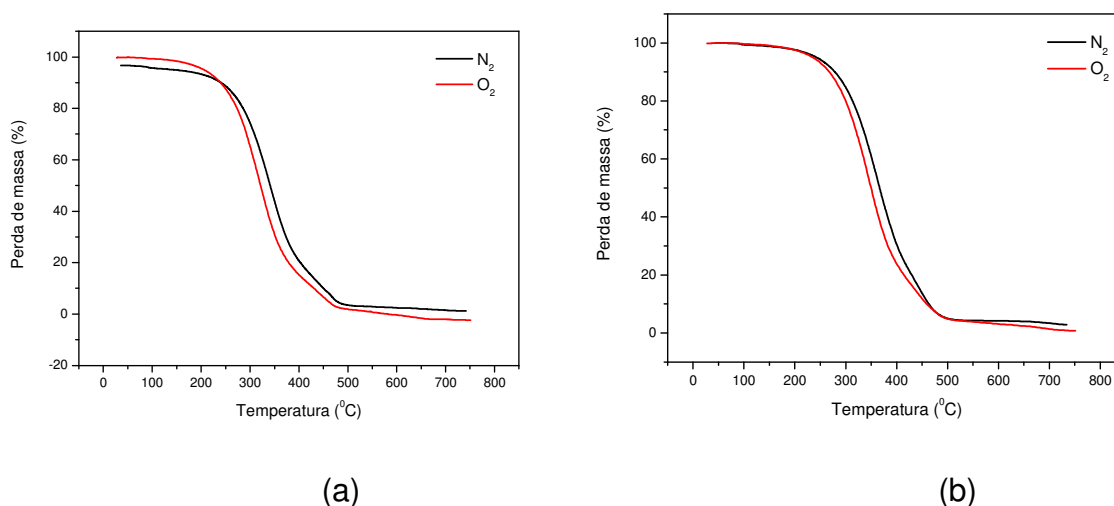


FIGURA 5.19 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de cálcio não degradadas, em atmosferas de nitrogênio e de oxigênio: (a) À razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹; (b) À razão de aquecimento de 20 °C.min⁻¹.

As curvas da Figura 5.19 mostram que, em atmosfera de oxigênio, houve um pequeno deslocamento das curvas para temperaturas mais baixas, o que pode ser atribuído ao favorecimento do processo de decomposição.

Com relação ao número de etapas de decomposição, observa-se por meio das Tabelas 5.1 a 5.8 que, em atmosfera de nitrogênio, de forma geral a

decomposição ocorreu em número maior de etapas do que em atmosfera de oxigênio.

A perda inicial de massa maior foi observada em atmosfera inerte (nitrogênio). No que se referem aos resíduos da decomposição, as amostras submetidas à atmosfera de nitrogênio produziram quantidade menor de resíduo do que aquelas submetidas à atmosfera de oxigênio.

As curvas das amostras de graxa à base de sabão de cálcio obtidas à razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ apresentaram perfil semelhante às obtidas à razão de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, tanto em atmosfera inerte (nitrogênio) quanto em atmosfera oxidante (oxigênio).

A Figura 5.20 mostra as curvas termogravimétricas das graxas lubrificantes à base de sabão de cálcio submetidas à degradação na temperatura de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, a razões de aquecimento de 10 e $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, respectivamente, em atmosferas de nitrogênio e oxigênio.

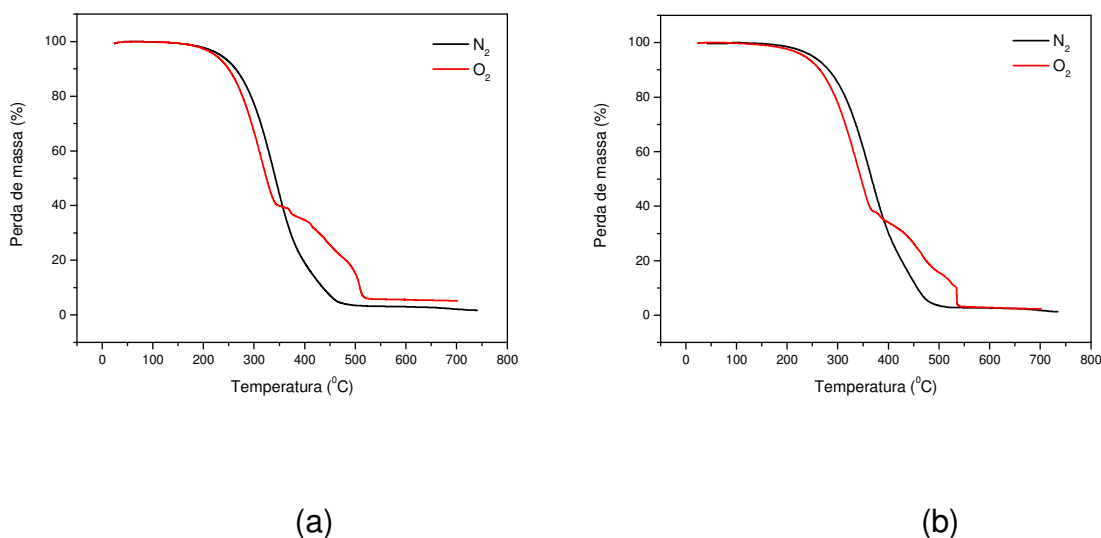


FIGURA 5.20 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de cálcio submetida à degradação a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, em atmosferas de nitrogênio e de oxigênio: (a) À razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; (b) À razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

As curvas das amostras de graxa à base de sabão de cálcio submetidas à degradação a 150 °C, obtidas às duas razões de aquecimento, apresentaram comportamento semelhante em atmosfera inerte (nitrogênio). Em atmosfera de oxigênio, a aproximadamente 500 °C, surgiu o comportamento referente à combustão da amostra, apresentando um perfil que diferenciou-se daquele apresentado pelas curvas em atmosfera inerte, conforme mostram as curvas TG apresentadas no APÊNDICE C.

A Figura 5.21 mostra as curvas termogravimétricas das graxas lubrificantes à base de sabão de cálcio submetidas à degradação na temperatura de 210 °C, a razões de aquecimento de 10 e 20 °C.min⁻¹, respectivamente, em atmosferas de nitrogênio e oxigênio.

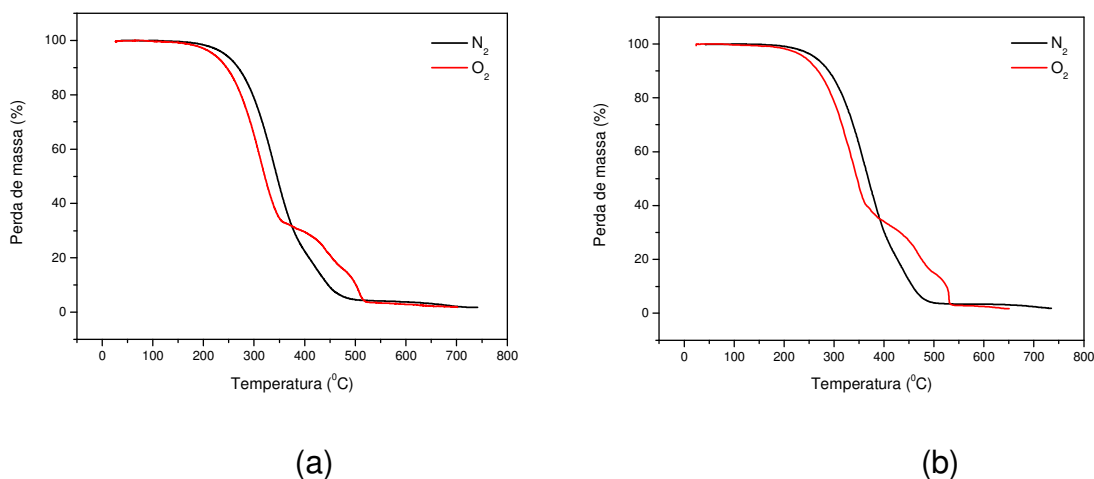


FIGURA 5.21 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de cálcio submetida à degradação a 210 °C, em atmosferas de nitrogênio e de oxigênio: (a) À razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹; (b) À razão de aquecimento de 20 °C.min⁻¹.

As curvas termogravimétricas das amostras de graxa à base de sabão de cálcio submetidas à degradação a 210 °C, obtidas às duas razões de aquecimento, apresentaram comportamento semelhante àquelas obtidas à temperatura de 150 °C: em atmosfera de oxidante, a aproximadamente 500 °C, surgiu o comportamento referente à combustão da amostra.

A Figura 5.22 mostra as curvas termogravimétricas das graxas lubrificantes à base de sabão de lítio não degradadas, a razões de aquecimento de 10 e 20 °C.min⁻¹, em atmosferas de nitrogênio e oxigênio.

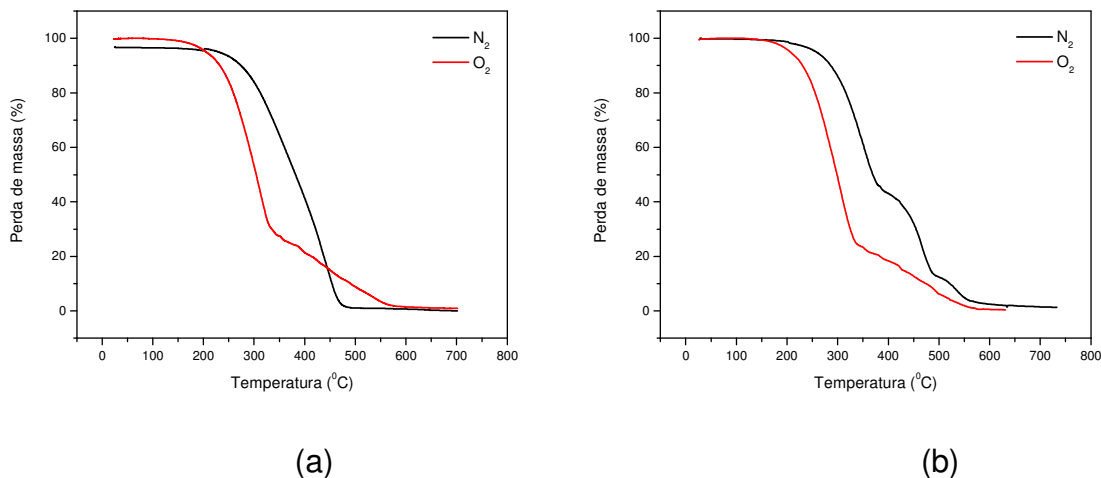


FIGURA 5.22 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de lítio não degradadas, em atmosferas de nitrogênio e de oxigênio: (a) À razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹; (b) À razão de aquecimento de 20 °C.min⁻¹.

As curvas das amostras de graxa à base de sabão de lítio obtidas à razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ apresentaram pequenas diferenças nas suas temperaturas de início de decomposição, sendo a amostra submetida à degradação a 150 °C, durante 1 hora, aquela que apresentou menor estabilidade térmica, em atmosfera oxidante.

A Figura 5.23 mostra as curvas termogravimétricas das graxas lubrificantes à base de sabão de lítio submetidas à degradação na temperatura de 150 °C, a razões de aquecimento de 10 e 20 °C.min⁻¹, respectivamente, em atmosferas de nitrogênio e oxigênio.

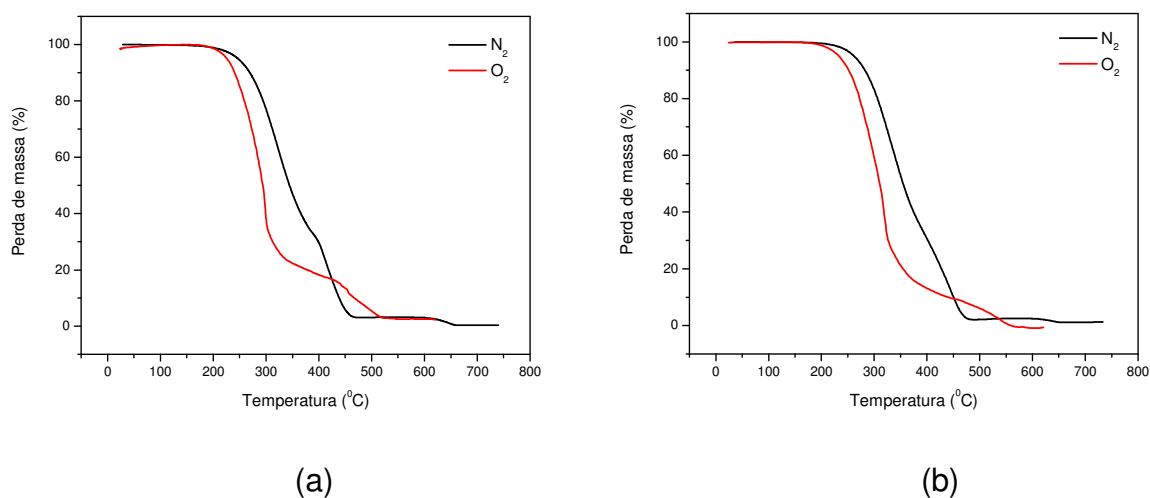


FIGURA 5.23 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de lítio submetida à degradação a 150 °C, em atmosferas de nitrogênio e de oxigênio: (a) À razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹; (b) À razão de aquecimento de 20 °C.min⁻¹.

A perda inicial de massa em atmosfera de nitrogênio foi maior para a amostra degradada a 150 °C durante 6 horas, e em atmosfera de oxigênio, na amostra degradada a 210 °C durante 6 horas.

De forma geral, a quantidade de resíduos formados foi pequena, sendo a amostra degradada a 210 °C durante 6 horas e analisada em atmosfera de oxigênio, a que produziu menor quantidade destes.

A Figura 5.24 mostra as curvas termogravimétricas das graxas lubrificantes à base de sabão de lítio submetidas à degradação na temperatura de 210 °C, a razões de aquecimento de 10 e 20 °C.min⁻¹, respectivamente, em atmosferas de nitrogênio e oxigênio.

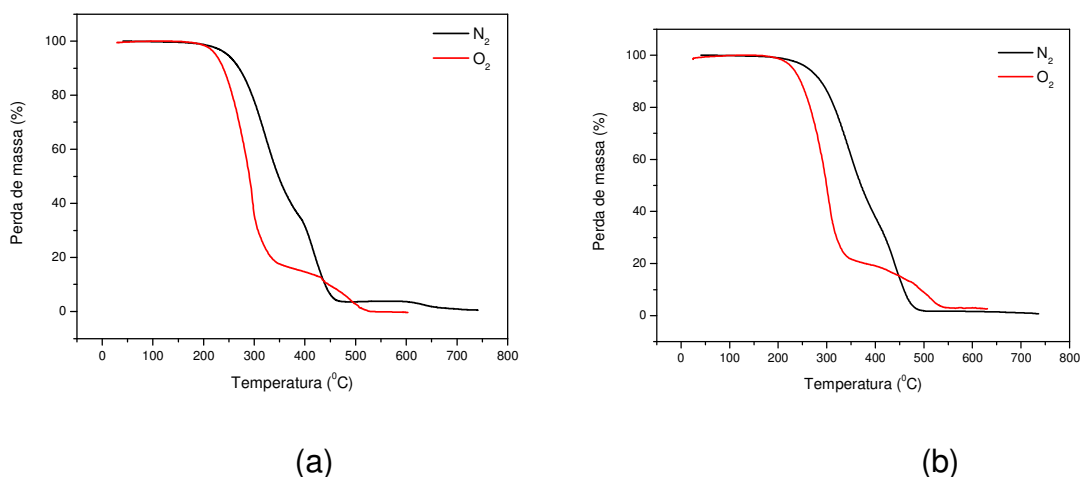


FIGURA 5.24 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de lítio submetida à degradação a 210 °C, em atmosferas de nitrogênio e de oxigênio: (a) À razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹; (b) À razão de aquecimento de 20 °C.min⁻¹.

As curvas das amostras de graxa à base de sabão de lítio obtidas à razão de aquecimento de 20 °C.min⁻¹ mostraram que a amostra degradada a 210 °C, durante 6 horas, apresentou melhor estabilidade térmica, tanto em atmosfera de nitrogênio como em oxigênio, apresentando a mais alta temperatura de início de decomposição.

A perda inicial de massa em atmosfera de nitrogênio foi maior para a amostra submetida à degradação a 170 °C durante 1 hora, e em atmosfera de oxigênio, na amostra submetida à 150 °C durante 1 hora.

A quantidade de resíduos formados foi pequena, sendo a amostra analisada em atmosfera de nitrogênio, submetida à temperatura de 170 °C durante 1 hora (Tabela 5.6), a que produziu menor quantidade destes.

As curvas referentes às amostras submetidas ao tratamento térmico durante 6 horas estão apresentadas no Apêndice C (Figuras C.2, C.4, C.6 e C.8) e mostram comportamento semelhante àquelas submetidas à decomposição durante 1 hora, tanto em atmosfera inerte quanto na oxidante.

Na primeira etapa de decomposição ocorre a perda de massa mais significativa, com perda de voláteis, o que a torna a etapa mais importante na determinação da estabilidade térmica.

5.3.3 Influência da Razão de Aquecimento

A Figura 5.25 apresenta as curvas termogravimétricas das graxas lubrificantes à base de sabão de cálcio não degradadas, analisadas a diferentes razões de aquecimento (10 e 20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), em atmosferas de nitrogênio e de oxigênio.

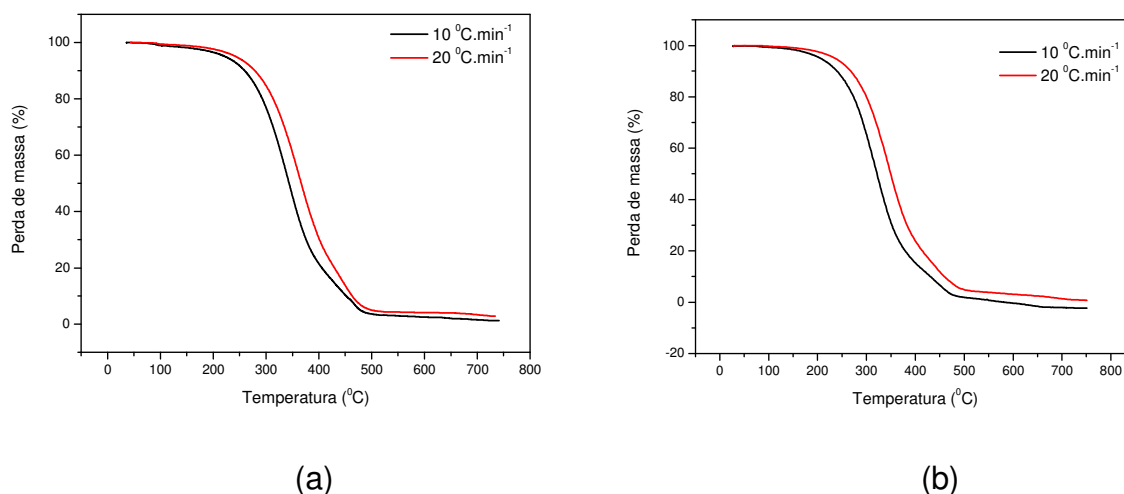


FIGURA 5.25 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de cálcio não degradadas, a razões de aquecimento de 10 e 20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$: (a) em atmosfera de nitrogênio (b) em atmosfera de oxigênio.

Observa-se que os perfis das curvas a diferentes razões de aquecimento mantiveram-se semelhantes, havendo apenas um pequeno deslocamento nos valores das temperaturas de decomposição térmica das amostras analisadas à razão de aquecimento maior. Provavelmente, o aumento na razão de aquecimento provoca

uma não uniformidade no aquecimento, acarretando em temperaturas de início mais elevadas.

A Figura 5.26 apresenta as curvas termogravimétricas das graxas lubrificantes à base de sabão de lítio não degradadas, analisadas a diferentes razões de aquecimento (10 e 20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), em atmosferas de nitrogênio e de oxigênio.

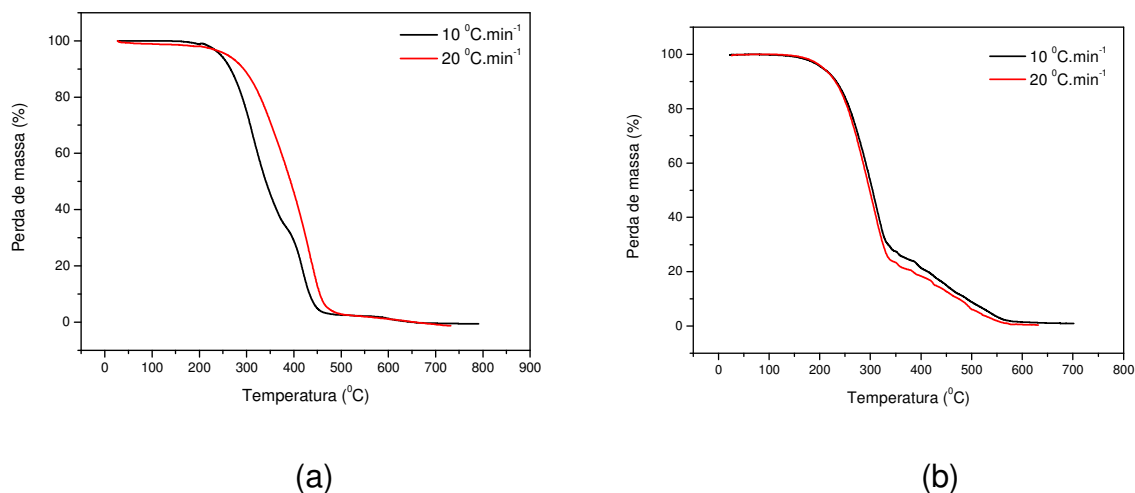


FIGURA 5.26 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de lítio não degradadas, a razões de aquecimento de 10 e 20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$: (a) em atmosfera de nitrogênio (b) em atmosfera de oxigênio.

As curvas termogravimétricas referentes às amostras de graxa lubrificante à base de sabão de lítio seguiram comportamento semelhante ao das graxas à base de sabão de cálcio, com relação à influência da razão de aquecimento. Houve um pequeno deslocamento nos valores das temperaturas de decomposição térmica para temperaturas mais elevadas (Tabelas 5.5 a 5.8), nas amostras analisadas à razão de aquecimento maior, comportamento corroborado por CAVALHEIRO et al. (1995).

5.3.4 Influência do Tempo

As Figuras 5.27 e 5.28 apresentam as curvas termogravimétricas das amostras de graxa lubrificante à base de sabão de cálcio e à base de sabão de lítio, submetidas à degradação à temperatura de 150 °C, a diferentes tempos de degradação (1 e 6 horas), à razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, nas duas atmosferas estudadas.

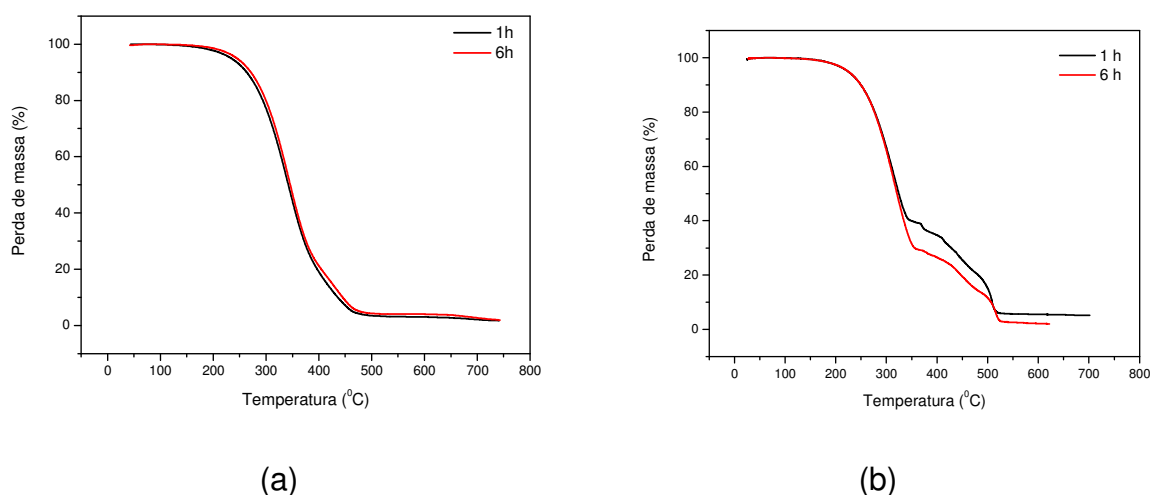


FIGURA 5.27 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de cálcio submetidas à degradação à temperatura de 150 °C, à razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, degradadas durante 1 e 6 h: (a) em atmosfera de nitrogênio; (b) em atmosfera de oxigênio.

As Figuras 5.27a e 5.28a mostram perfis semelhantes das curvas termogravimétricas analisadas em atmosfera inerte, observando-se um pequeno deslocamento para temperaturas superiores para a amostra tratada durante 6 horas, o que pode ser atribuído à formação de compostos intermediários, provavelmente característicos de reações de polimerização.

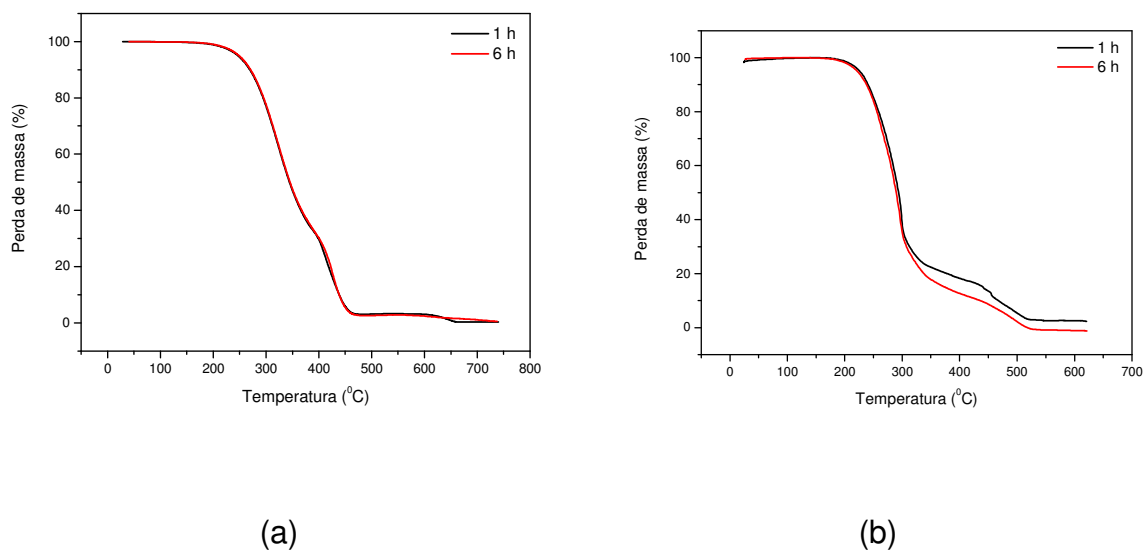


FIGURA 5.28 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de lítio submetidas à degradação à temperatura de 150 °C, à razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, degradadas durante 1 e 6 h: (a) em atmosfera de nitrogênio; (b) em atmosfera de oxigênio.

Com relação às amostras analisadas em atmosfera oxidante (Figuras 5.27b e 5.28b), observa-se que as curvas TG referentes às amostras submetidas à degradação durante 6 h sofreram pequenos deslocamentos para temperaturas mais elevadas, provavelmente devido à formação de produtos de polimerização.

Nas Figuras 5.29 e 5.30 estão apresentadas as curvas termogravimétricas das amostras de graxa lubrificante à base de sabão de cálcio e à base de sabão de lítio, submetidas à degradação à temperatura de 150 °C, a diferentes tempos de degradação (1 e 6 horas), à razão de aquecimento de 20 °C.min⁻¹, nas duas atmosferas estudadas.

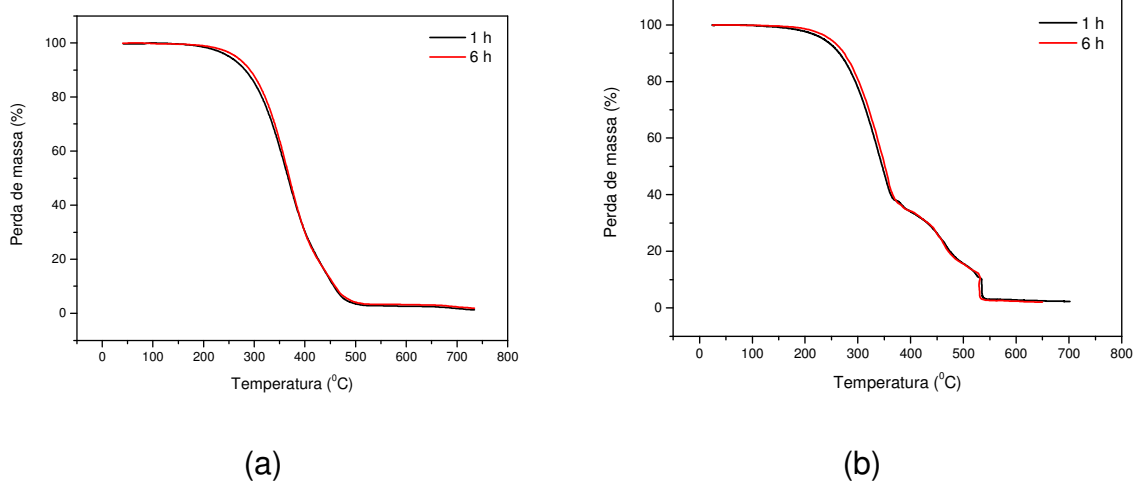


FIGURA 5.29 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de cálcio submetidas à degradação à temperatura de 150 °C, à razão de aquecimento de 20 °C.min⁻¹, degradadas durante 1 e 6 h: (a) em atmosfera de nitrogênio; (b) em atmosfera de oxigênio.

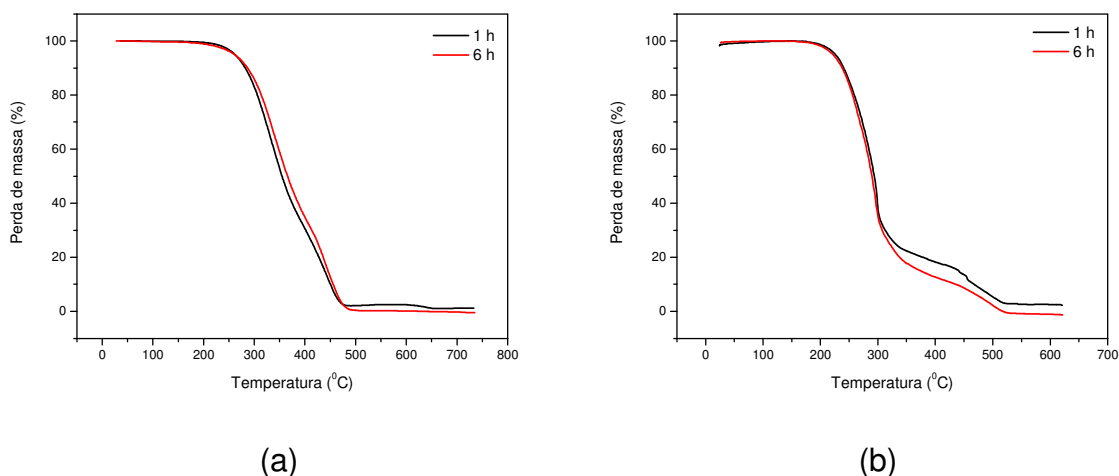


FIGURA 5.30 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de lítio submetidas à degradação à temperatura de 150 °C, à razão de aquecimento de 20 °C.min⁻¹, degradadas durante 1 e 6 h: (a) em atmosfera de nitrogênio; (b) em atmosfera de oxigênio.

As curvas termogravimétricas obtidas em atmosfera inerte mostram perfis semelhantes, tanto para as amostras de graxa lubrificante à base de sabão de cálcio, quanto para aquelas à base de sabão de lítio, degradadas por diferentes períodos de tempo observando-se um pequeno deslocamento para temperaturas superiores para a amostra tratada durante 6 horas.

Houve pequenas variações na temperatura de início de decomposição, sendo as amostras de graxa lubrificante degradadas durante 1 hora a 150 °C e analisadas em atmosfera oxidante, aquelas que apresentaram menor estabilidade térmica.

6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, podem-se admitir as seguintes conclusões:

- ❖ Os espectros na região do infravermelho apontaram para as amostras de graxa lubrificante à base de sabão de cálcio e à base de sabão de lítio que a degradação das graxas lubrificantes estudadas ocorreu através de processo de oxidação, resultando na formação de compostos carbonilados.
- ❖ Com relação aos espectros de RMN ^1H , observaram-se pequenos sinais possivelmente relacionados a hidrogênios de grupos parafínicos e apenas uma modificação para as amostras degradadas em relação à não degradada: o surgimento de um pequeno sinal no intervalo de 6,0 a 7,0 ppm que pode ser atribuído à absorção de hidrogênios do benzeno.
- ❖ No que se referem aos espectros de RMN ^{13}C , observou-se a presença de sinais referentes a carbonos de grupamentos CH_3 , CH_2 , CH e C e, também, pequenos sinais no intervalo de 120 a 150 ppm, provavelmente relacionados a carbonos de aromáticos.
- ❖ O estudo de análise térmica mostrou que houve pequenas modificações na temperatura de início de decomposição das amostras degradadas com relação às não degradadas.
- ❖ Em atmosfera de oxigênio, para as graxas lubrificantes à base de sabão de cálcio, houve modificação no perfil das curvas TG, provavelmente devido ao fato das amostras terem sofrido combustão.
- ❖ Com relação ao número de etapas de decomposição, em atmosfera de nitrogênio, normalmente a decomposição ocorreu em número maior de etapas do que em atmosfera de oxigênio.
- ❖ No que se referem aos resíduos da decomposição, as amostras submetidas à atmosfera de nitrogênio produziram quantidade menor de resíduo do que aquelas submetidas à atmosfera de oxigênio.
- ❖ De acordo com os resultados obtidos, propõe-se a seguinte ordem de estabilidade térmica, nas atmosferas inerte e oxidante:

**Graxa lubrificante à base
de sabão de cálcio**

>

**Graxa lubrificante à base de
sabão de lítio**

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com a finalidade de se obter um estudo mais amplo e profundo acerca do comportamento das graxas lubrificantes à base de sabão de cálcio e sabão de lítio, pode-se sugerir a realização de estudos complementares que possam vir a corroborar os resultados já obtidos neste trabalho, a saber:

- ❖ Realização de estudo cinético, tanto nas amostras não degradadas quanto naquelas degradadas, sob atmosferas inerte e oxidante, para que o mecanismo de reação relacionado ao comportamento térmico possa ser melhor entendido.
- ❖ Caracterização reológica das graxas lubrificantes com o objetivo de prever as características de fluxo da graxa, visto que tratam-se de sistemas fluidos, cujas propriedades são diretamente influenciadas pela presença de tensões de cisalhamento.
- ❖ Determinação do teor de enxofre através do uso da técnica de Fluorescência de Raios-X.
- ❖ Identificação dos constituintes presentes nas amostras de graxas lubrificantes utilizando-se Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massa (CG/EM).
- ❖ Submeter amostras a períodos de degradação mais longos para obter resultados acerca da resistência térmica das graxas lubrificantes.

REFERÊNCIAS

ABENOJAR, J.; VELASCO, F.; MARTINEZ, M. A. Differential thermal analysis of the Al+20% (Fe-50%B) system, *Journal of Solid State Chemistry* 179, 2787–2790, 2006.

ANTONIASSI, R. Métodos de avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras. *Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos (CEPPA)*, v. 19, n. 2, 353-380, Curitiba, jul./dez 2001.

CAVALHEIRO, E. T. G.; IONASHIRO, M.; BREVIGLIERI, S. T.; MARINO, G.; CHIERICE, G. O. A influência de fatores experimentais nos resultados de análises termogravimétricas, *Química Nova*, Vol. 18, N^o 3, 305-308, 1995.

CONSTANTINO, M. G. *Química Orgânica – Curso Básico Universitário*, vol. 3, Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CZARNY, R. Effect of changes in grease structure on sliding friction, *Industrial Lubrication and Tribology*, Vol. 47 No. 1, MCB University Press, 0036-8792, ILT January/February, 1995.

DICKEN, T. W. Biodegradable Greases, *Industrial Lubrication and Tribology*, Vol. 46, N^o 3, pp. 3-6 MCB University Press, May/June, 1994.

DROZDOWSKI, B.; SZUKALSKA, E. A rapid instrumental method for the evaluation of the stability of fats, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v.64, n.7, 1008-1011, 1987.

FRANKEL, E. N. In Search of Better methods to Evaluate Natural Antioxidants and Oxidative Stability in Food Lipids. *Trends in Food Science & Technology*, Vol. 4, 7, 220-225, 1993.

GIOLITO, I.; IONASHIRO, M. A nomenclatura em análise térmica – Parte II, Disponível em: www.abratec.com.br. Acesso em: 17 de Dezembro de 2008.

GONÇALVES, M. L. A.; RIBEIRO, D. A.; MOTA, D. A. P.; TEIXEIRA, A. M. R. F.; TEIXEIRA, M. A. G. J. *Therm. Anal. and Calorimetry*, v. 80, p. 81-86, 2005.

HAGLUND, B. O.; ENGHAG, P. Characterization of lubricants used in the metalworking industry by thermoanalytical methods, *Thermochimica Acta*, 282/283, 493-499, 1996.

HILL, S. A. A comparison of modern instruments for the analysis of the oxidation stability of fats, oils and food, *Inform*, Vol. 5, 104-109, 1994.

HSU, A.; JONES, K. C.; FOGLIA, T. A.; MARMER, W. N. Continuous production of ethyl esters of grease using an immobilized lipase, *JAOCs*, Vol. 81, N^o 8, 2004.

KARACAN, Ö.; KÖK, M. V.; KARAASLAN, U. Dependence of thermal stability of an engine lubricating oil on usage period, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 55, 109-114, 1999.

LIMA, L. M. R., SANTOS, J. C. O.; SOUZA, A. G. Thermal and kinetic study of lubricating Lithium Greases, *Journal of Engineering and Applied Sciences* 2(4); 718-721, 2007.

LINO, A. C. L.; PECHE FILHO, A.; CORREA, I. M. Graxas Lubrificantes, Disponível em: www.grupocultivar.com.br, Acesso: 15 de Maio de 2008.

LUBRIFICAÇÃO, Disponível em: www.lubrificantes.net, Acesso em: 23 de Julho de 2008.

MACKENZIE, R. C. Origin and Development of the International Confederation for Thermal Analysis (ICTA). *Journal of Thermal Analysis*, 40 (1), 5-28, 1993.

MEDEIROS, J. L.; BARBOSA, L. C.; VARGAS, F. M.; ARAÚJO, O. Q. F.; SILVA, R. M. F. Flowsheet Optimization Of A Lubricant Base Oil Hydrotreatment Process, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 21, No. 02 pp. 317 - 324, April - June 2004.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. *Análise térmica de materiais*, São Paulo: IEditora, 2002.

NAILEN, R. L. Grease: What it is; how it works, *Electrical Apparatus*, 55, 4, ABI/INFORM Global, pg. 27, Apr 2002.

OLIVEIRA, R. A.; KOLLERB, L. A.; SCHAEFFERC, L. Evaluation of Two Commercially-Available Lubricants by Means of Ring Test to AA 6061 F Aluminum Alloys, *Materials Research*, Vol. 6, No. 4, 591-597, 2003.

PEREZ, J. M. Oxidative properties of lubricants using thermal analysis, *Thermochimica Acta*, 357-358, 47-56, 2000.

ROSENHAIM, R.; TAVARES, M. L. A.; CONCEIÇÃO, M. M.; LIMA, A. E. A.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Estudo por termogravimetria do biodiesel de origem de óleos vegetais usados, misturas B5, B10, B15, B20 e B25 e diesel mineral. In: Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, Livro de Resumos, Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, v. 1, p. 181-185, Brasília, 2006.

RUPRECHT, V. C. Lubrificação, Fricção e Adesão, Disponível em: www.uergs.edu.br, Acesso em: 26 de Novembro de 2008.

SANTOS, J. C. O.; SANTOS, I. M. G.; SILVA, M. A.; SOBRINHO, E.V.; CONCEIÇÃO, M. M.; FERNANDES, V. J.; SOUZA, A. G. Kinetic and activation thermodynamic parameters of automotive mineral lubricant oil, *J. Therm. Anal. Cal.*, 79: 461, 2005.

SHARMA, B. K.; STIPANOVIC, A. J. Development of a new oxidation stability test method for lubricating oils using high-pressure differential scanning calorimetry, *Thermochimica Acta* 402, 1–18, 2003.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2006.

TORMENA, C. F. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear e suas Aplicações, Disponível em: www.fqo.iqm.unicamp.br, Acesso em: 14 de Dezembro de 2008.

WENDLANT, W. W. Thermal Analysis, In: Chemical Analysis, ELWIN, P.J. e WINIFORDNER, J.D. (Editors), V. 19, 3ª Edição, New York: John Willey, 1986.

YEONG, S. K.; LUCKHAM, P. F.; TADROS, Th. F. Steady flow and viscoelastic properties of lubricating grease containing various thickener concentrations, *Journal of Colloid and Interface Science* 274, 285–293, 2004.

YONGGANG, M.; JIE, Z. A rheological model for lithium lubricating grease, *Tribology International*, Vol 31, N° 10, pp 619-625, 1998.

YU, L.; LIAN, Y.; XUE, Q. The tribological behaviors of some rare earth complexes as lubricating additives, Part 2 - The antiwear and extreme pressure properties in lithium grease, *Wear*, 151-155, 1998.

ZHANG, Z.; LIU, W.; XUE, Q. Tribological properties and lubricating mechanisms of the rare earth complex as a grease additive, *Wear* 194, 80-85, 1996.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de cálcio e à base de sabão de lítio, em atmosfera de nitrogênio, a razões de aquecimento de 10 e 20 °C.min⁻¹.

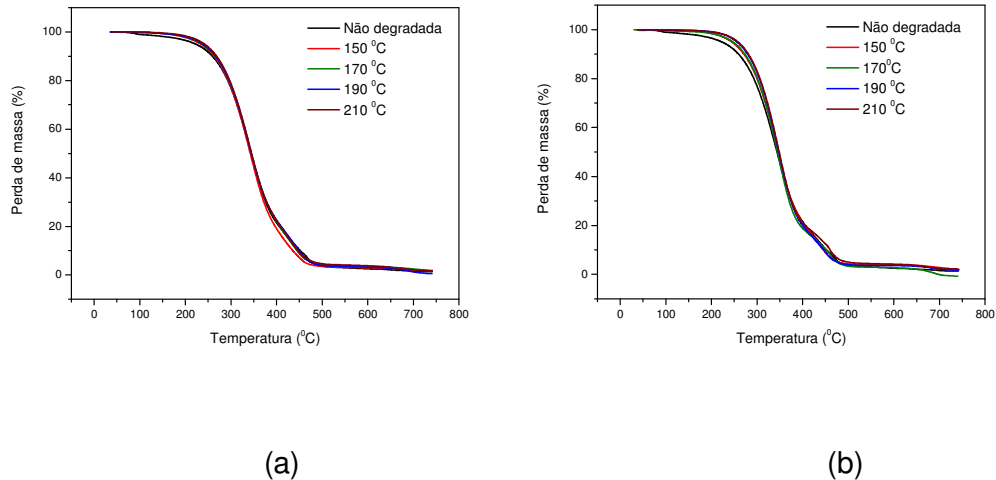


FIGURA A.1 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de cálcio, em atmosfera de nitrogênio, à razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹: (a) Submetidas à degradação durante 1 hora; (b) Submetidas à degradação durante 6 horas.

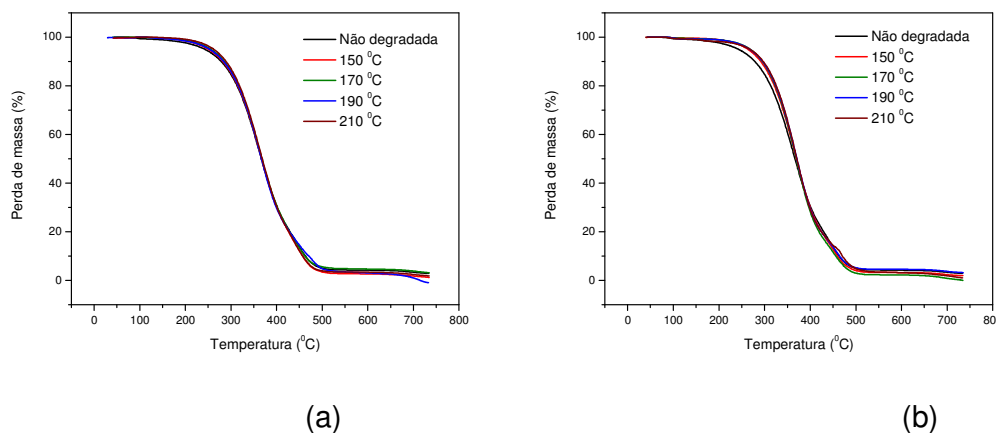


FIGURA A.2 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de cálcio, em atmosfera de nitrogênio, à razão de aquecimento de 20 °C.min⁻¹: (a) Submetidas à degradação durante 1 hora; (b) Submetidas à degradação durante 6 horas.

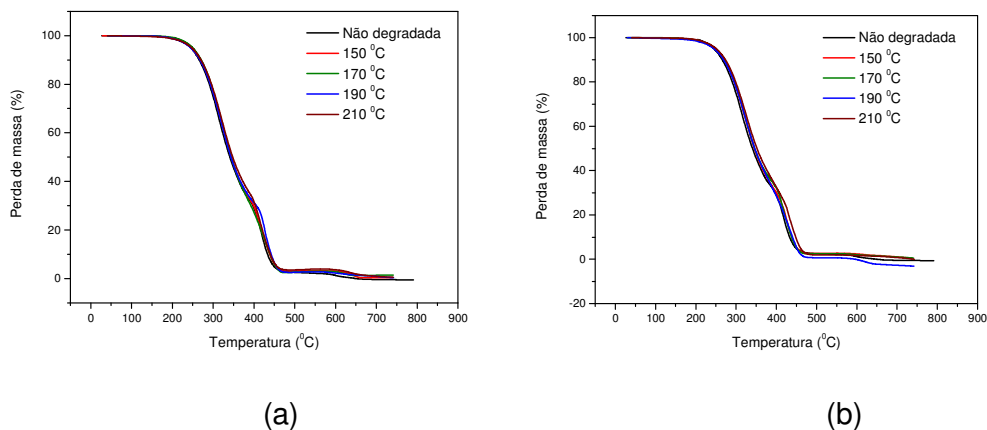


FIGURA A.3 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de lítio, em atmosfera de nitrogênio, à razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$: (a) Submetidas à degradação durante 1 hora; (b) Submetidas à degradação durante 6 horas.

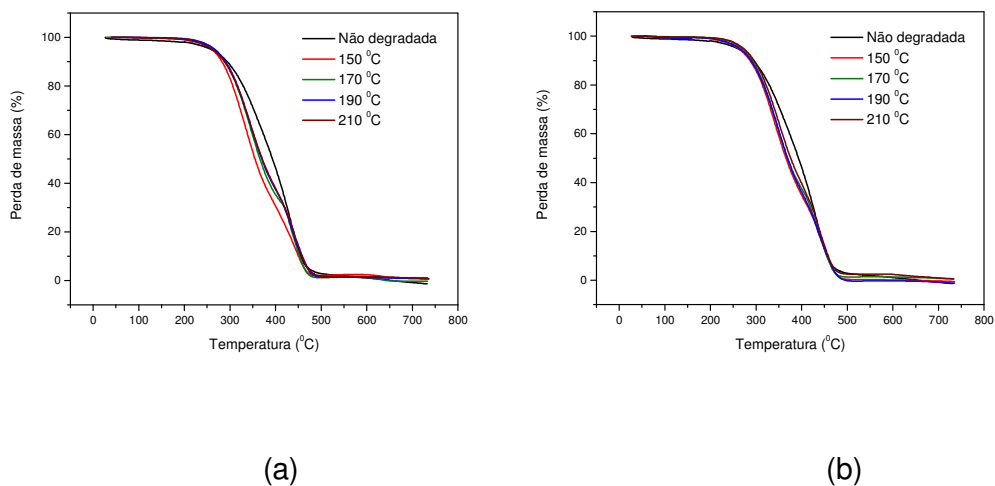


FIGURA A.4 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de lítio, em atmosfera de nitrogênio, à razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$: (a) Submetidas à degradação durante 1 hora; (b) Submetidas à degradação durante 6 horas.

APÊNDICE B – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de cálcio e à base de sabão de lítio, em atmosfera de oxigênio, a razões de aquecimento de 10 e 20 °C.min⁻¹.

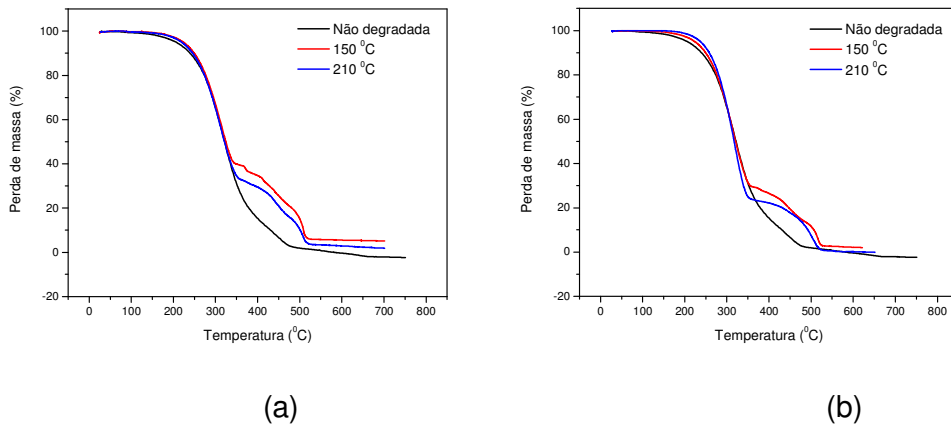


FIGURA B.1 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de cálcio, em atmosfera de oxigênio, à razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹: (a) Submetidas à degradação durante 1 hora; (b) Submetidas à degradação durante 6 horas.

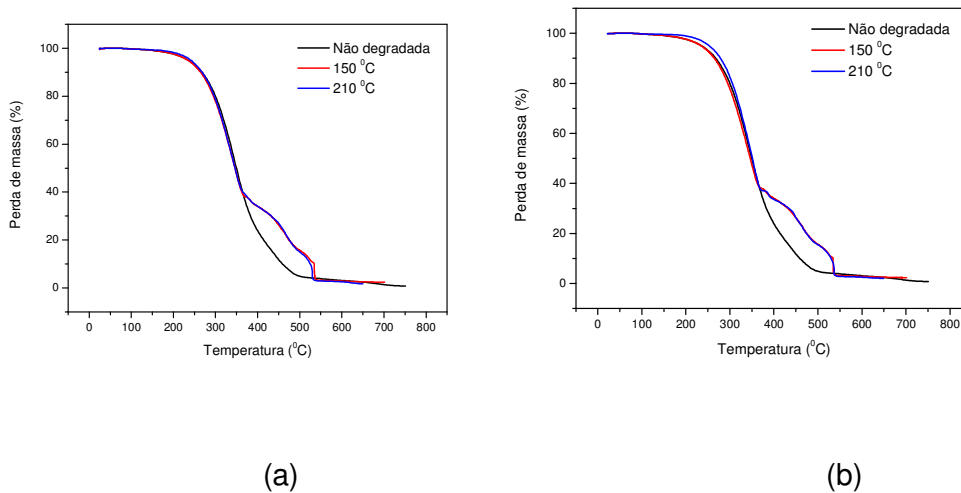


FIGURA B.2 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de cálcio, em atmosfera de oxigênio, à razão de aquecimento de 20 °C.min⁻¹: (a) Submetidas à degradação durante 1 hora; (b) Submetidas à degradação durante 6 horas.

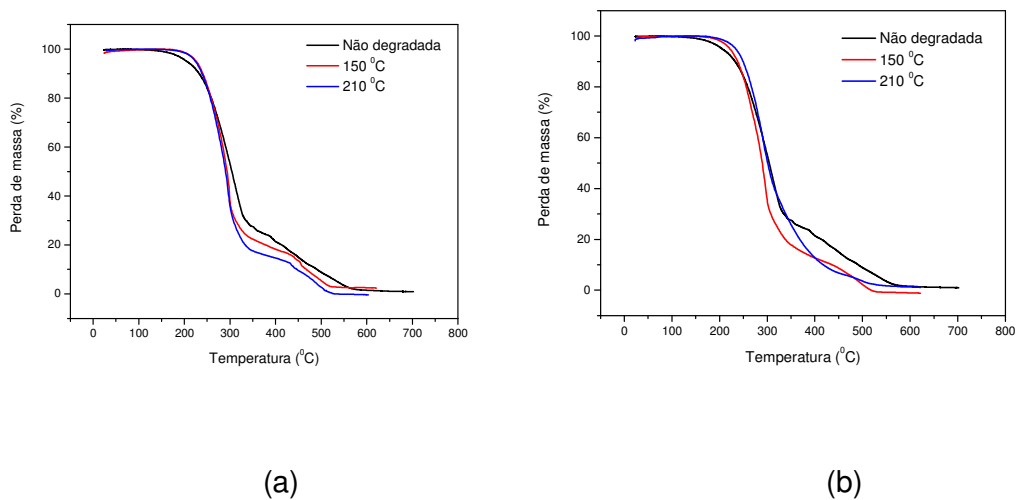


FIGURA B.3 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de lítio, em atmosfera de oxigênio, à razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$: (a) Submetidas à degradação durante 1 hora; (b) Submetidas à degradação durante 6 horas.

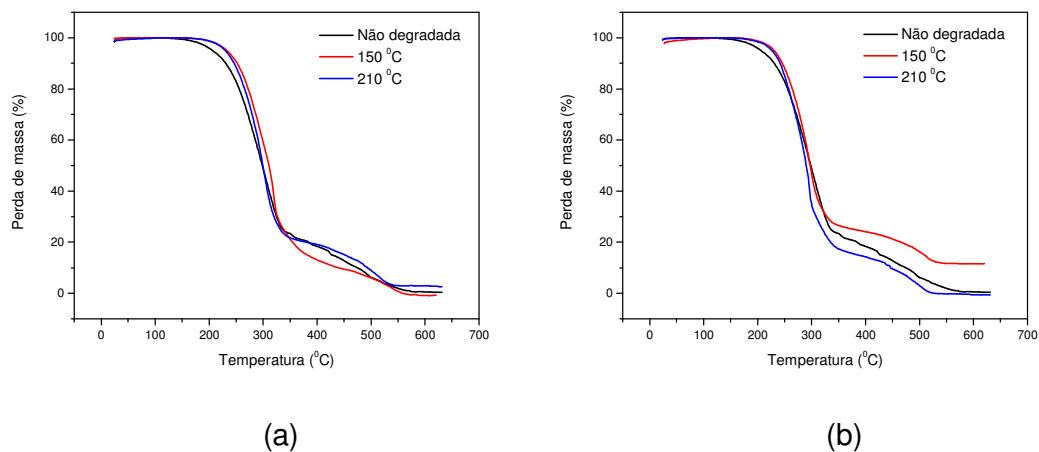


FIGURA B.4 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de lítio, em atmosfera de oxigênio, à razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$: (a) Submetidas à degradação durante 1 hora; (b) Submetidas à degradação durante 6 horas.

APÊNDICE C – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de cálcio e à base de sabão de lítio, referentes à Influência da Atmosfera.

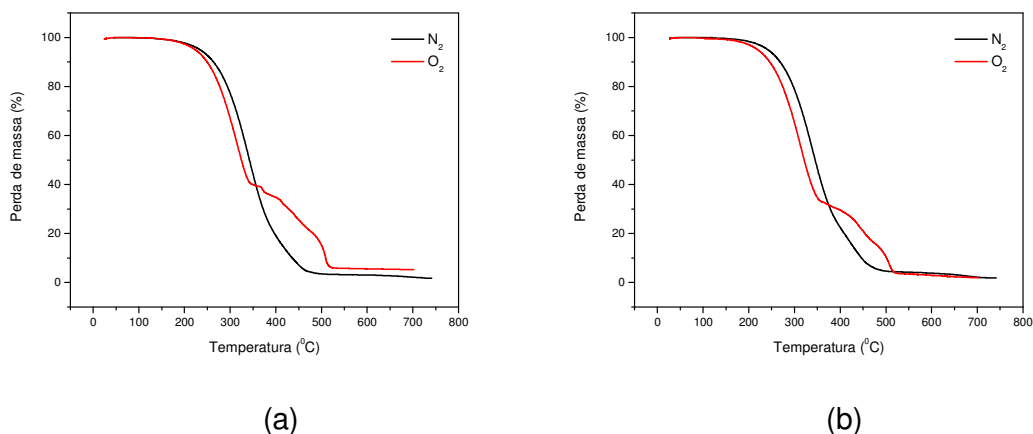


FIGURA C.1 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de cálcio degradadas durante 1 hora, à razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosferas de nitrogênio e de oxigênio: (a) Submetidas à degradação a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) Submetidas à degradação a $210\text{ }^{\circ}\text{C}$.

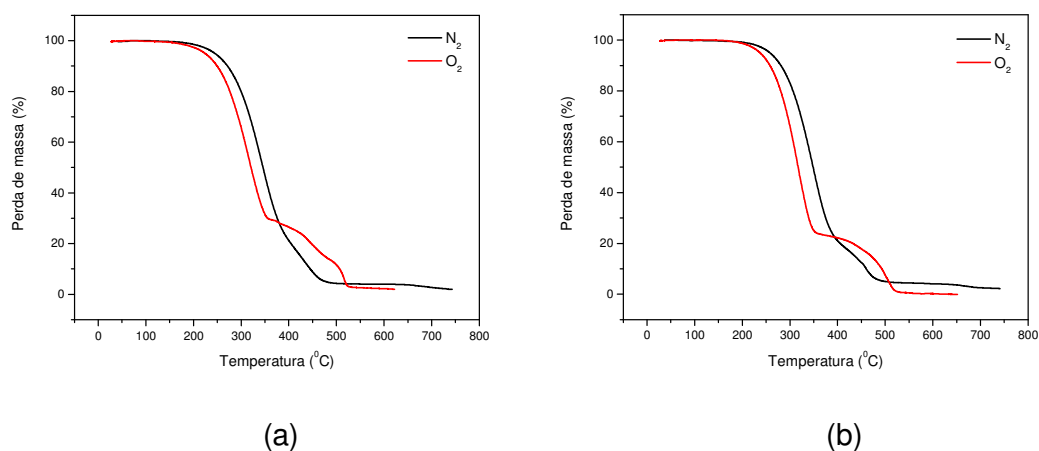


FIGURA C.2 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de cálcio degradadas durante 6 horas, à razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosferas de nitrogênio e de oxigênio: (a) Submetidas à degradação a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) Submetidas à degradação a $210\text{ }^{\circ}\text{C}$.

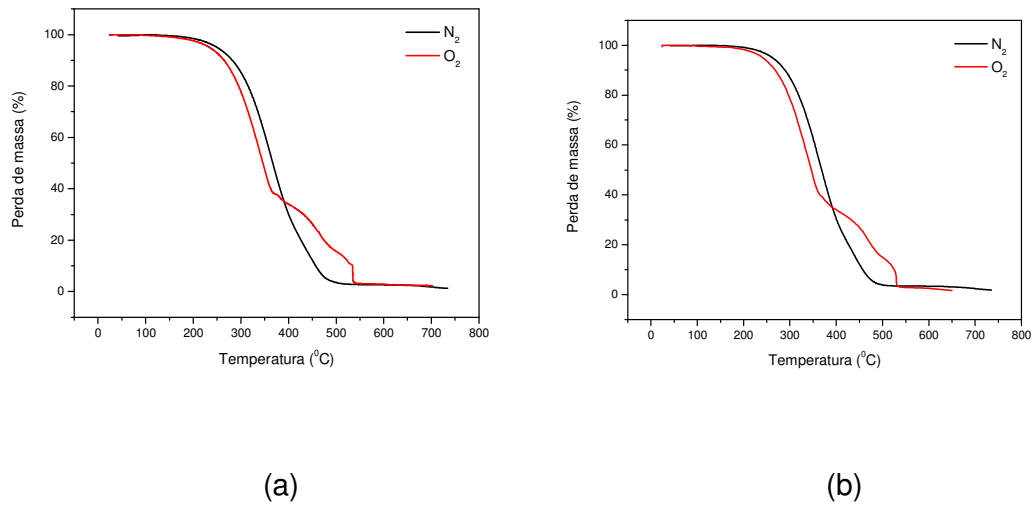


FIGURA C.3 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de cálcio degradadas durante 1 hora, à razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosferas de nitrogênio e de oxigênio: (a) Submetidas à degradação a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) Submetidas à degradação a $210\text{ }^{\circ}\text{C}$.

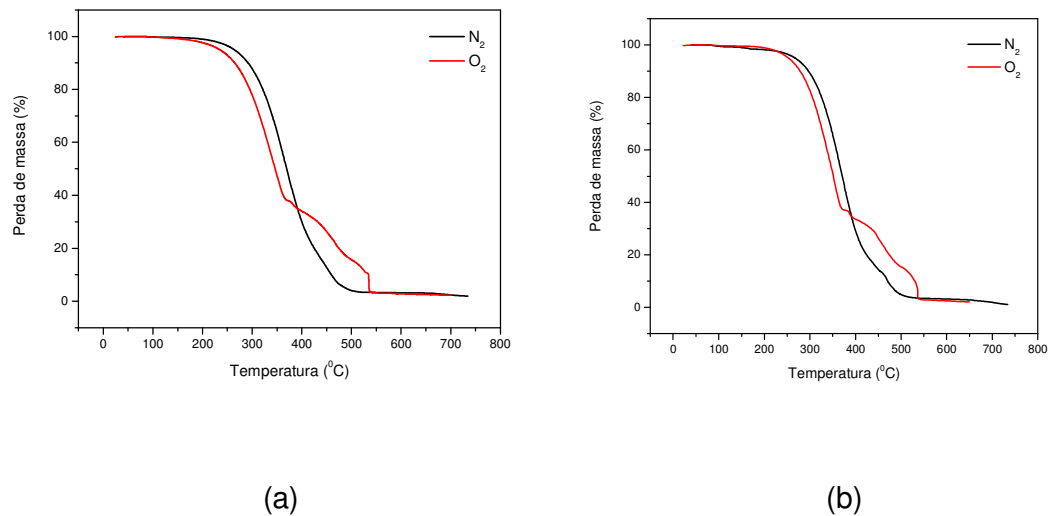


FIGURA C.4 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de cálcio degradadas durante 6 horas, à razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosferas de nitrogênio e de oxigênio: (a) Submetidas à degradação a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) Submetidas à degradação a $210\text{ }^{\circ}\text{C}$.

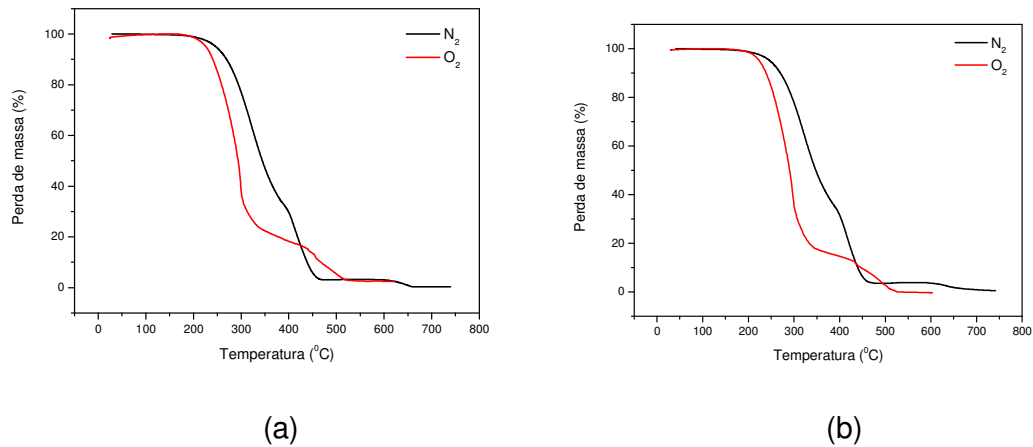


FIGURA C.5 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de lítio degradadas durante 1 hora, à razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosferas de nitrogênio e de oxigênio: (a) Submetidas à degradação a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) Submetidas à degradação a $210\text{ }^{\circ}\text{C}$.

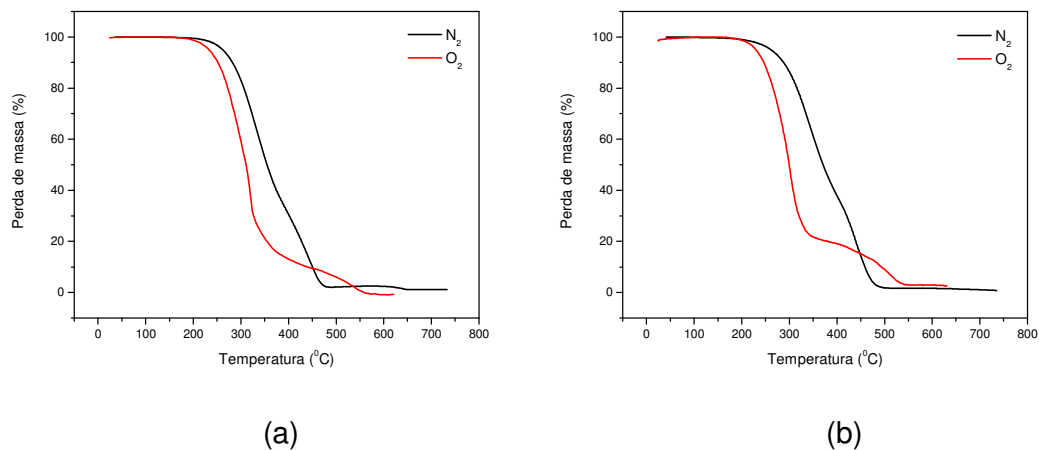


FIGURA C.6 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de lítio degradadas durante 6 horas, à razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosferas de nitrogênio e de oxigênio: (a) Submetidas à degradação a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) Submetidas à degradação a $210\text{ }^{\circ}\text{C}$.

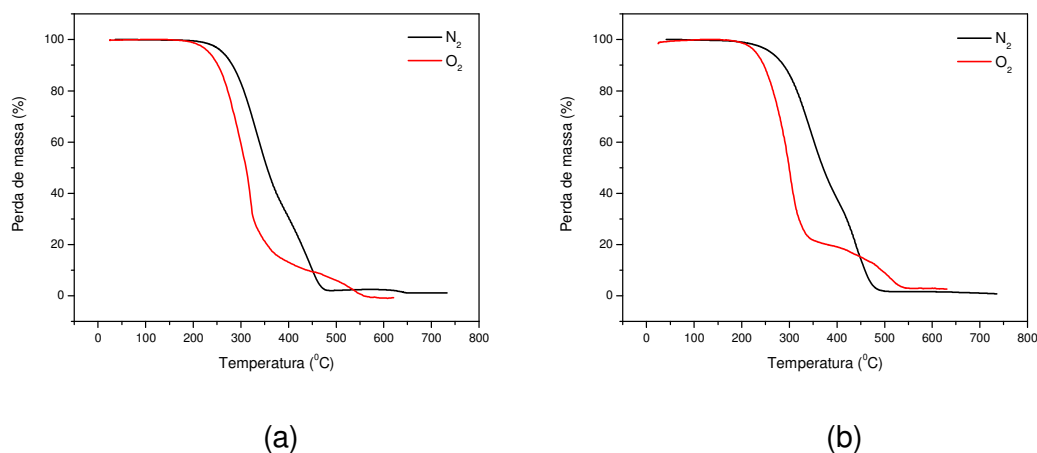


FIGURA C.7 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de lítio degradadas durante 1 hora, à razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosferas de nitrogênio e de oxigênio: (a) Submetidas à degradação a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) Submetidas à degradação a $210\text{ }^{\circ}\text{C}$.

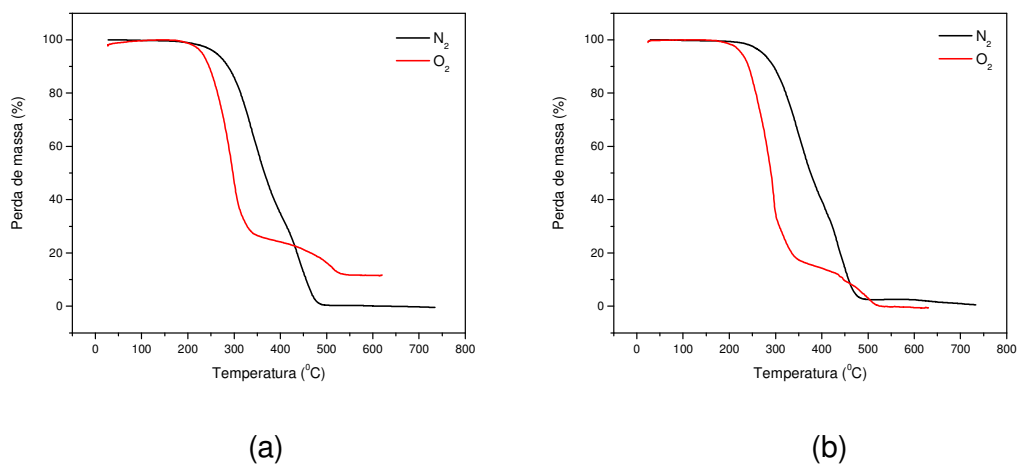


FIGURA C.8 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de lítio degradadas durante 6 horas, à razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosferas de nitrogênio e de oxigênio: (a) Submetidas à degradação a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) Submetidas à degradação a $210\text{ }^{\circ}\text{C}$.

APÊNDICE D – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de cálcio e à base de sabão de lítio, referentes à Influência da Razão de Aquecimento.

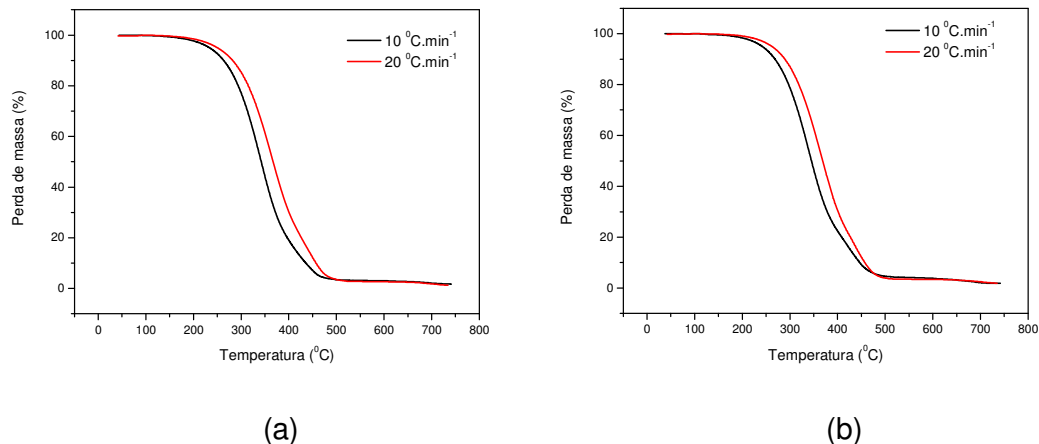


FIGURA D.1 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de cálcio degradadas durante 1 hora, em atmosfera de nitrogênio, a razões de aquecimento de 10 e 20 °C.min⁻¹: (a) Submetidas à degradação a 150 °C; (b) Submetidas à degradação a 210 °C.

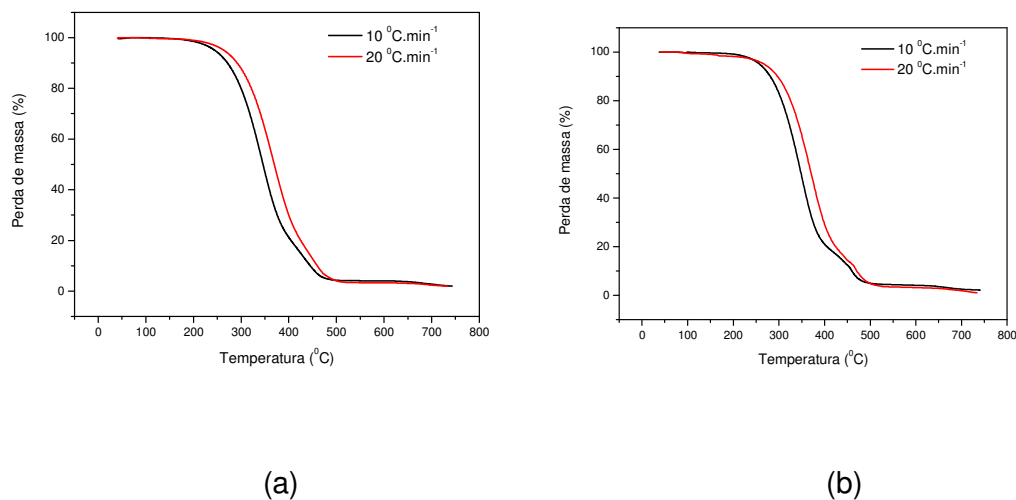
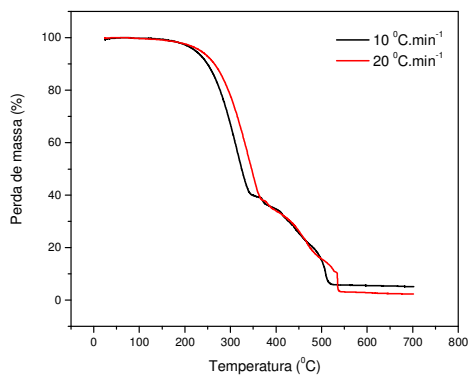
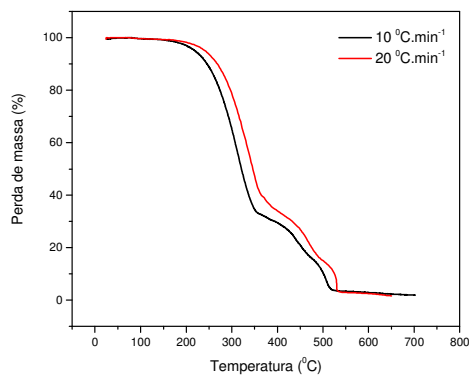


FIGURA D.2 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de cálcio degradadas durante 6 horas, em atmosfera de nitrogênio, a razões de aquecimento de 10 e 20 °C.min⁻¹: (a) Submetidas à degradação a 150 °C; (b) Submetidas à degradação a 210 °C.

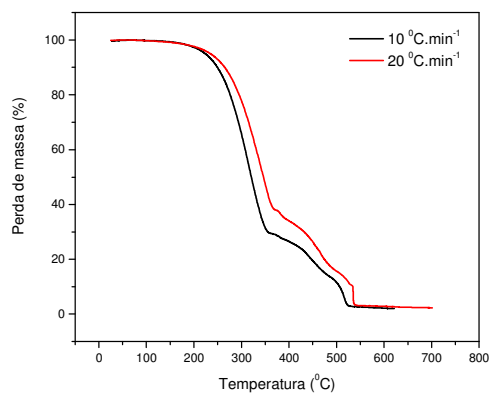


(a)

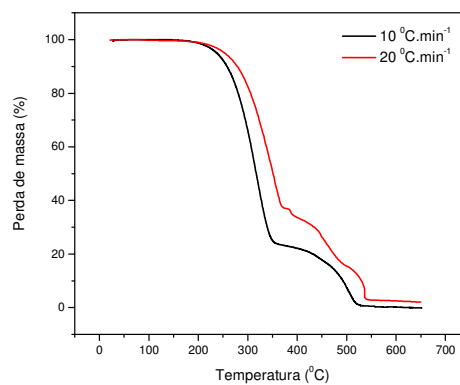


(b)

FIGURA D.3 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de cálcio degradadas durante 1 hora, em atmosfera de oxigênio, a razões de aquecimento de 10 e 20 °C.min⁻¹: (a) Submetidas à degradação a 150 °C; (b) Submetidas à degradação a 210 °C.



(a)



(b)

FIGURA D.4 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de cálcio degradadas durante 6 horas, em atmosfera de oxigênio, a razões de aquecimento de 10 e 20 °C.min⁻¹: (a) Submetidas à degradação a 150 °C; (b) Submetidas à degradação a 210 °C.

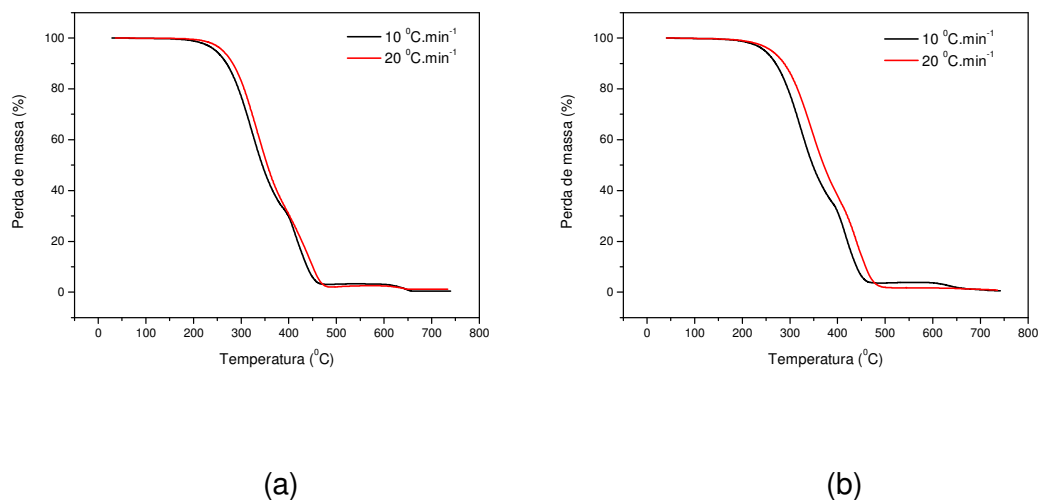


FIGURA D.5 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de lítio degradadas durante 1 hora, em atmosfera de nitrogênio, a razões de aquecimento de 10 e 20 °C.min⁻¹: (a) Submetidas à degradação a 150 °C; (b) Submetidas à degradação a 210 °C.

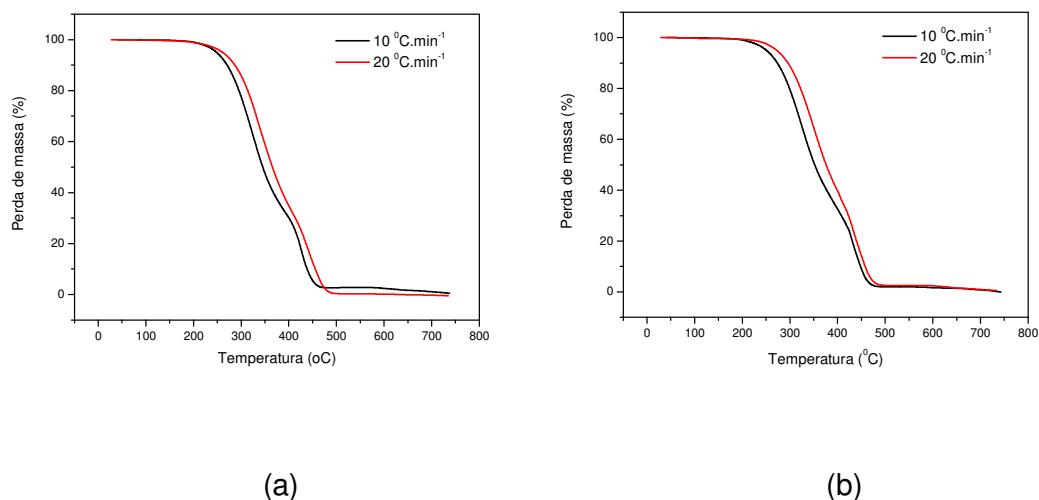


FIGURA D.6 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de lítio degradadas durante 6 horas, em atmosfera de nitrogênio, a razões de aquecimento de 10 e 20 °C.min⁻¹: (a) Submetidas à degradação a 150 °C; (b) Submetidas à degradação a 210 °C.

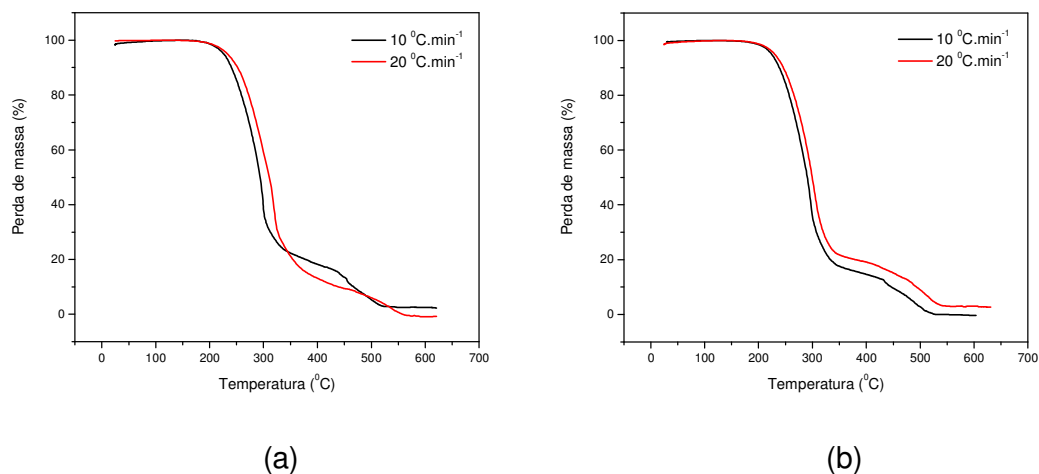


FIGURA D.7 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de lítio degradadas durante 1 hora, em atmosfera de oxigênio, a razões de aquecimento de 10 e 20 °C.min⁻¹: (a) Submetidas à degradação a 150 °C; (b) Submetidas à degradação a 210 °C.

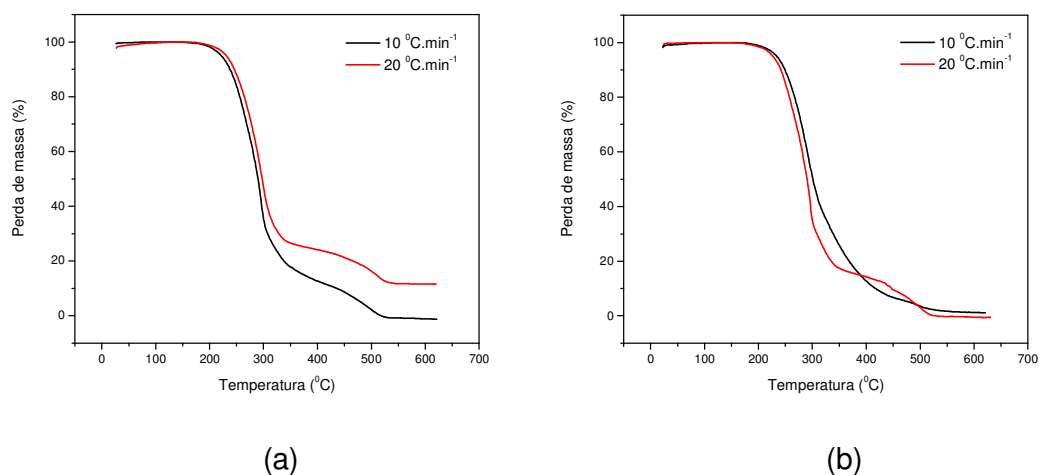


FIGURA D.8 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de lítio degradadas durante 6 horas, em atmosfera de oxigênio, a razões de aquecimento de 10 e 20 °C.min⁻¹: (a) Submetidas à degradação a 150 °C; (b) Submetidas à degradação a 210 °C.

APÊNDICE E – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de cálcio e à base de sabão de lítio, referentes à Influência do Tempo.

E.1 Razão de Aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

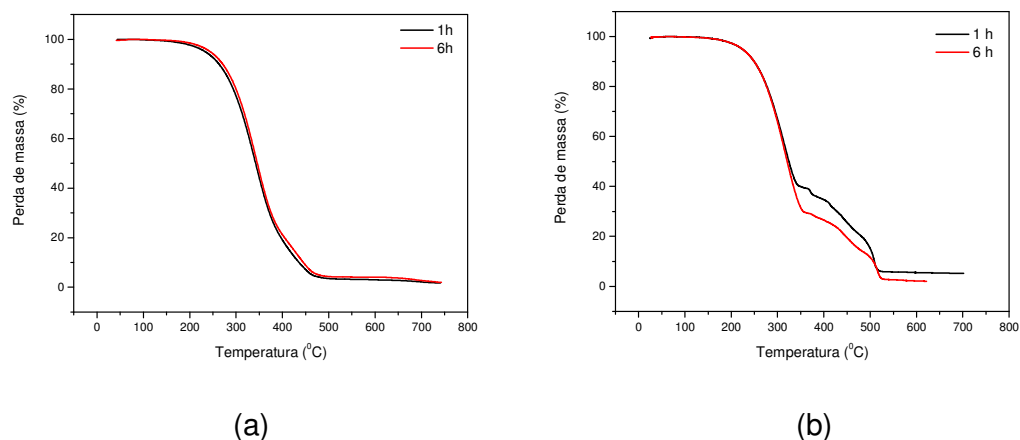


FIGURA E.1 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de cálcio submetidas à degradação à temperatura de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, à razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, degradadas durante 1 e 6 h: (a) em atmosfera de nitrogênio; (b) em atmosfera de oxigênio.

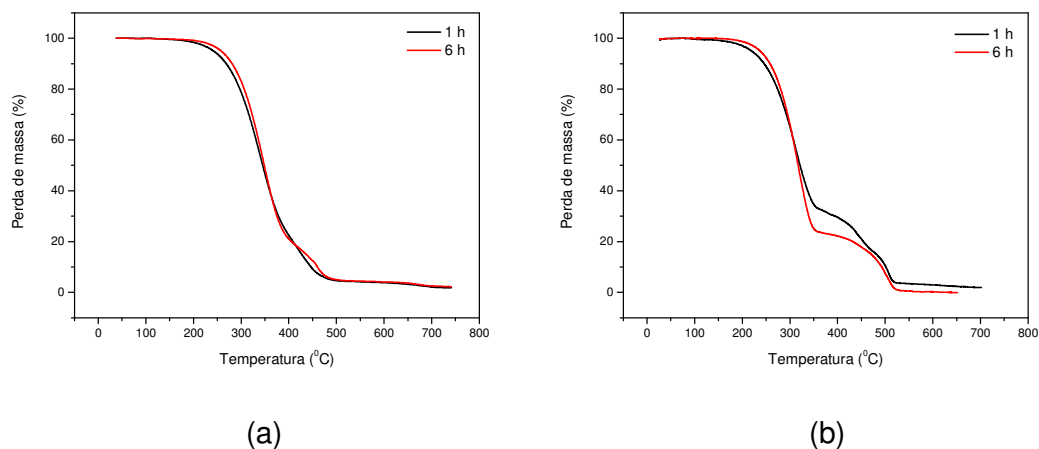


FIGURA E.2 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de cálcio submetidas à degradação à temperatura de $210\text{ }^{\circ}\text{C}$, à razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, degradadas durante 1 e 6 h: (a) em atmosfera de nitrogênio; (b) em atmosfera de oxigênio.

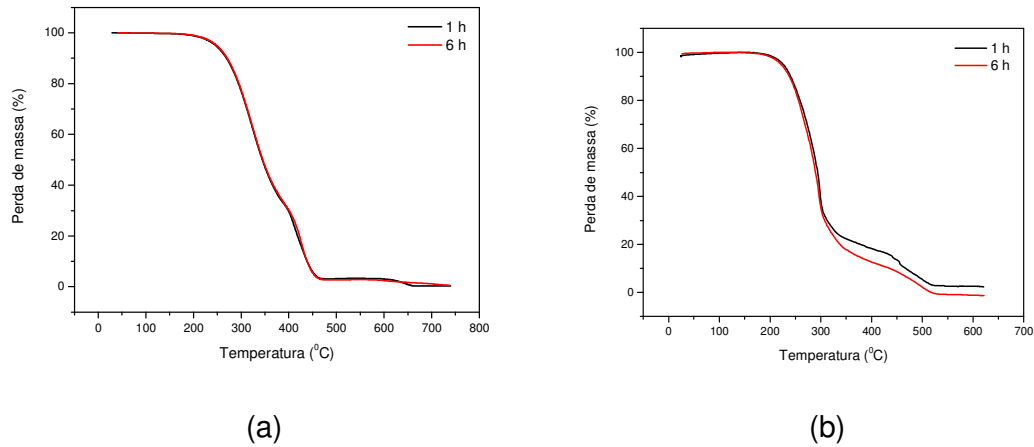


FIGURA E.3 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de lítio submetidas à degradação à temperatura de 150 °C, à razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, degradadas durante 1 e 6 h: (a) em atmosfera de nitrogênio; (b) em atmosfera de oxigênio.

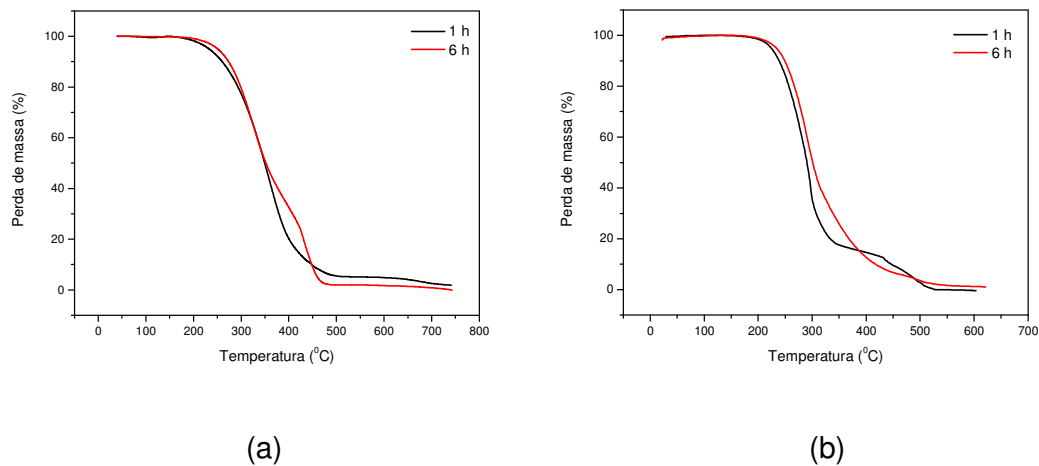


FIGURA E.4 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de lítio submetidas à degradação à temperatura de 210 °C, à razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, degradadas durante 1 e 6 h: (a) em atmosfera de nitrogênio; (b) em atmosfera de oxigênio.

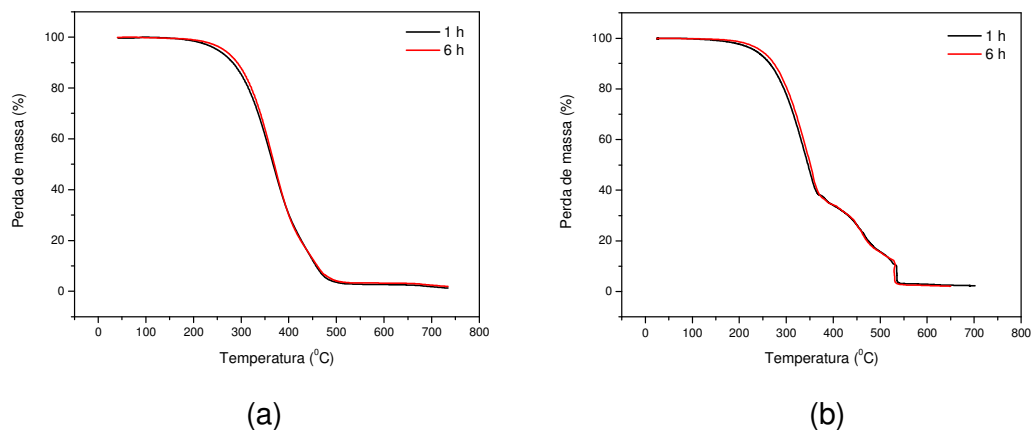
E.2 Razão de Aquecimento de 20 °C.min⁻¹

FIGURA E.5 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de cálcio submetidas à degradação à temperatura de 150 °C, à razão de aquecimento de 20 °C.min⁻¹, degradadas durante 1 e 6 h: (a) em atmosfera de nitrogênio; (b) em atmosfera de oxigênio.

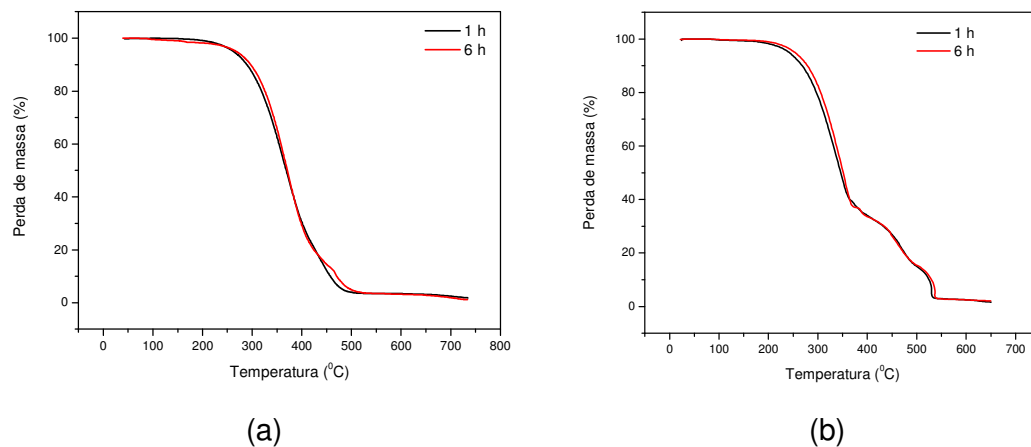


FIGURA E.6 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de cálcio submetidas à degradação à temperatura de 210 °C, à razão de aquecimento de 20 °C.min⁻¹, degradadas durante 1 e 6 h: (a) em atmosfera de nitrogênio; (b) em atmosfera de oxigênio.

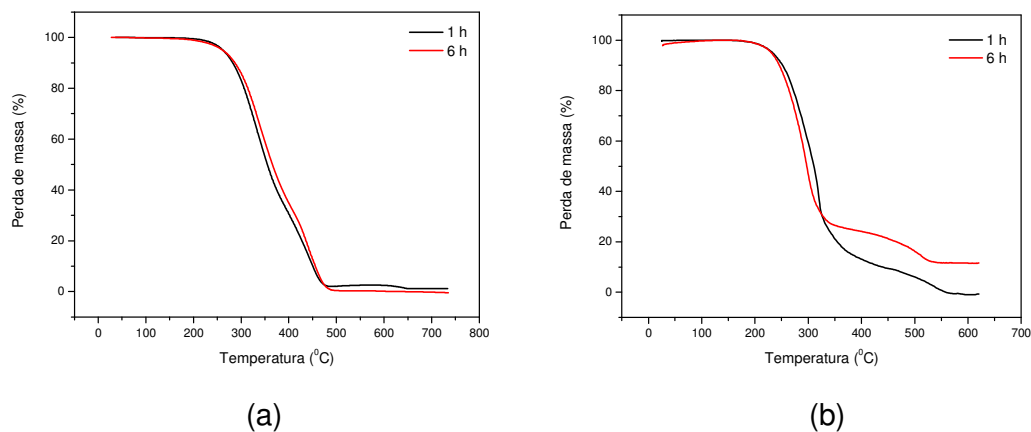


FIGURA E.7 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de lítio submetidas à degradação à temperatura de 150 °C, à razão de aquecimento de 20 °C.min⁻¹, degradadas durante 1 e 6 h: (a) em atmosfera de nitrogênio; (b) em atmosfera de oxigênio.

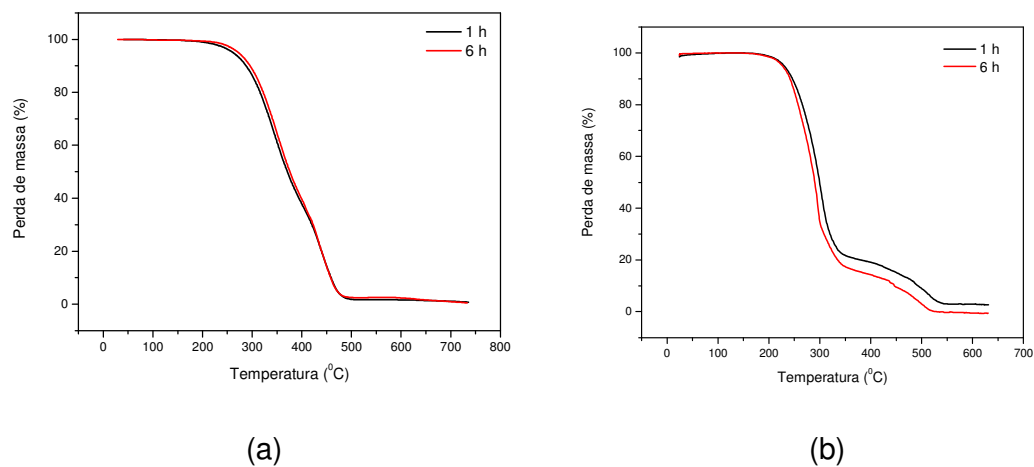


FIGURA E.8 – Curvas TG das amostras de graxa à base de sabão de lítio submetidas à degradação à temperatura de 210 °C, à razão de aquecimento de 20 °C.min⁻¹, degradadas durante 1 e 6 h: (a) em atmosfera de nitrogênio; (b) em atmosfera de oxigênio.

APÊNDICE F – Curvas Termogravimétricas referentes à análise térmica realizadas com as graxas lubrificantes à base de sabão de cálcio e de sabão de lítio.

F.1 Atmosfera de Nitrogênio (N₂) e Razão de Aquecimento de 10 °C.min⁻¹

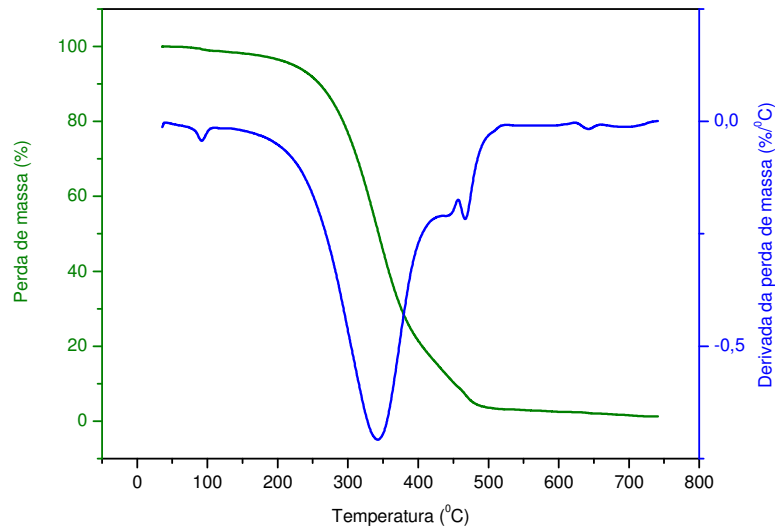


FIGURA F.1 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de cálcio não degradada.

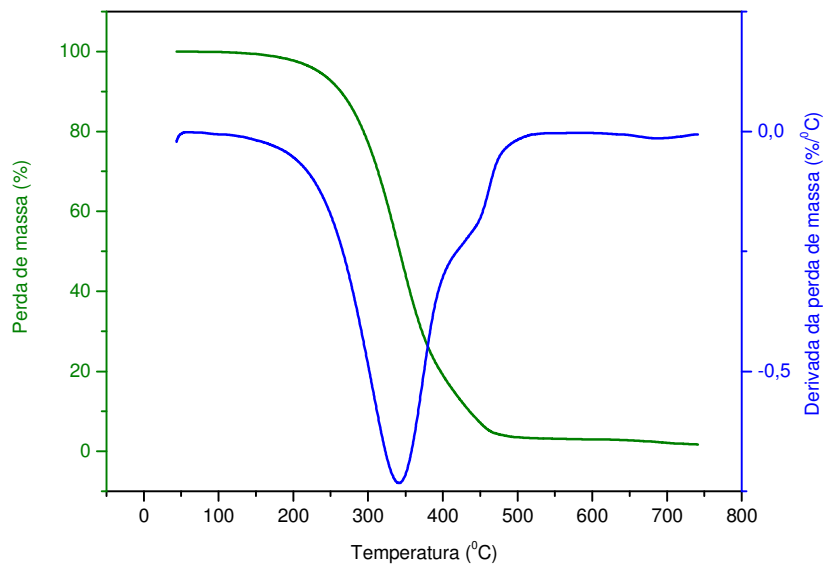


FIGURA F.2 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de cálcio submetida à degradação durante 1 hora, sob temperatura de 150 °C.

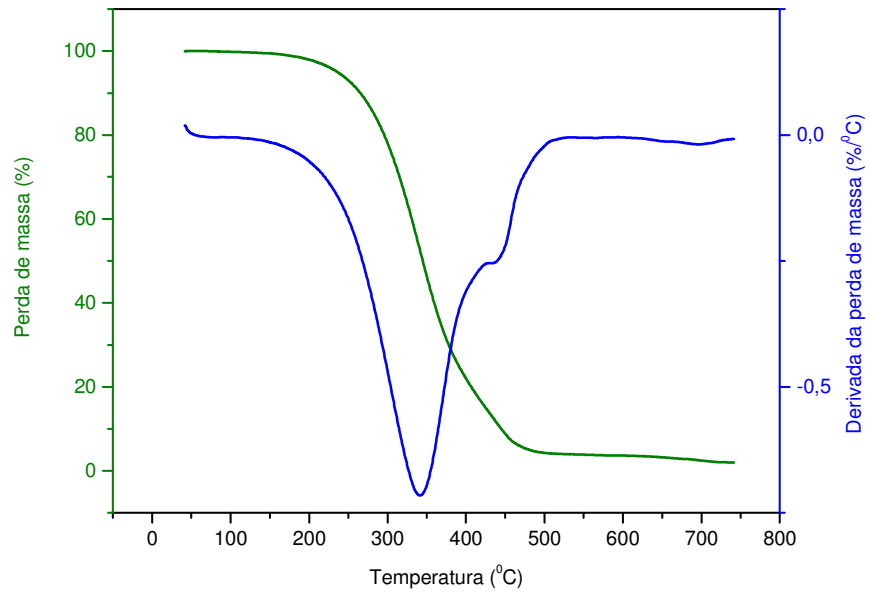


FIGURA F.3 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de cálcio submetida à degradação durante 1 hora, sob temperatura de 170 °C.

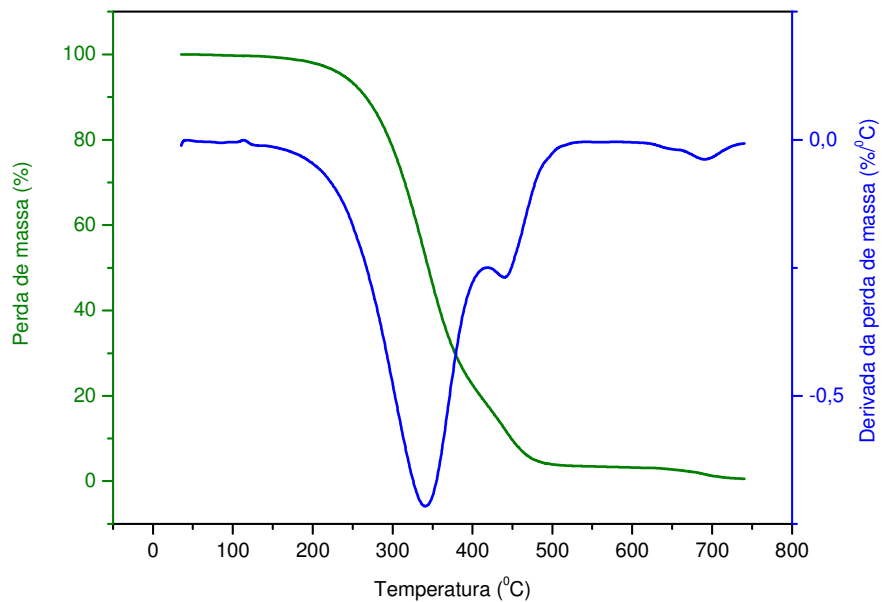


FIGURA F.4 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de cálcio submetida à degradação durante 1 hora, sob temperatura de 190 °C.

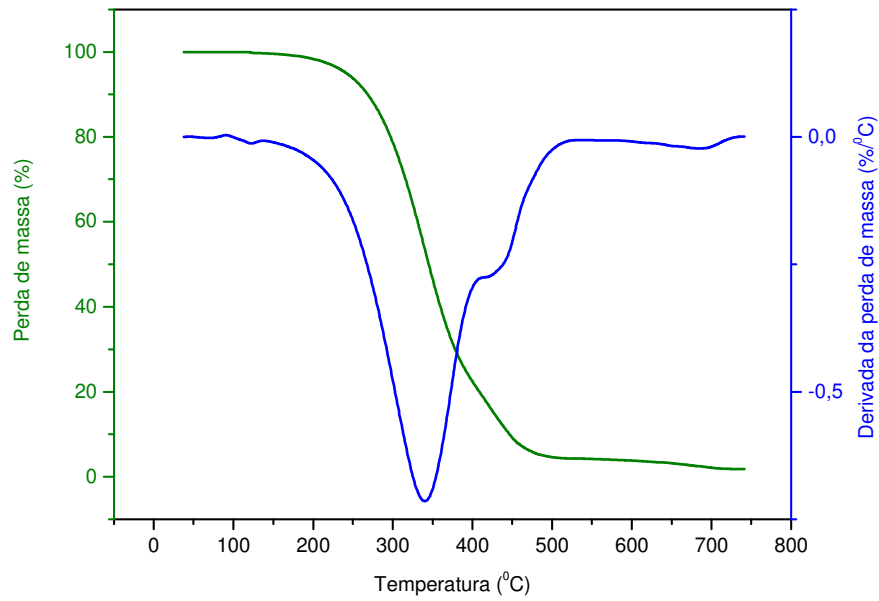


FIGURA F.5 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de cálcio submetida à degradação durante 1 hora, sob temperatura de 210 °C.

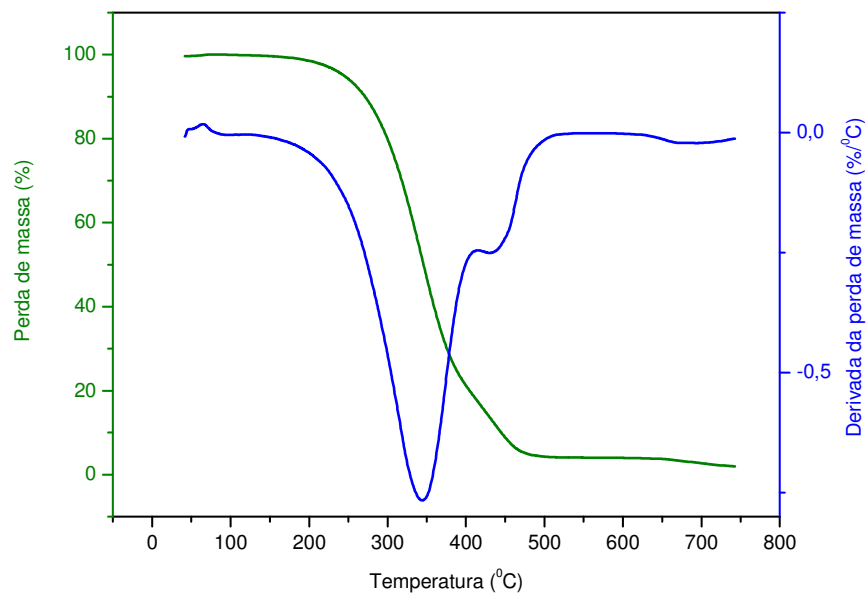


FIGURA F.6 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de cálcio submetida à degradação durante 6 horas, sob temperatura de 150 °C.

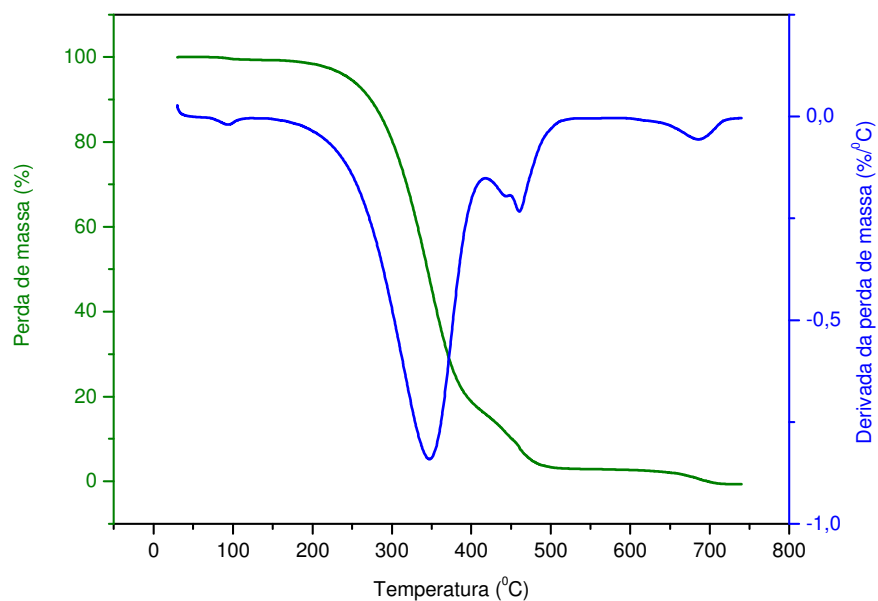


FIGURA F.7 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de cálcio submetida à degradação durante 6 horas, sob temperatura de 170 °C.

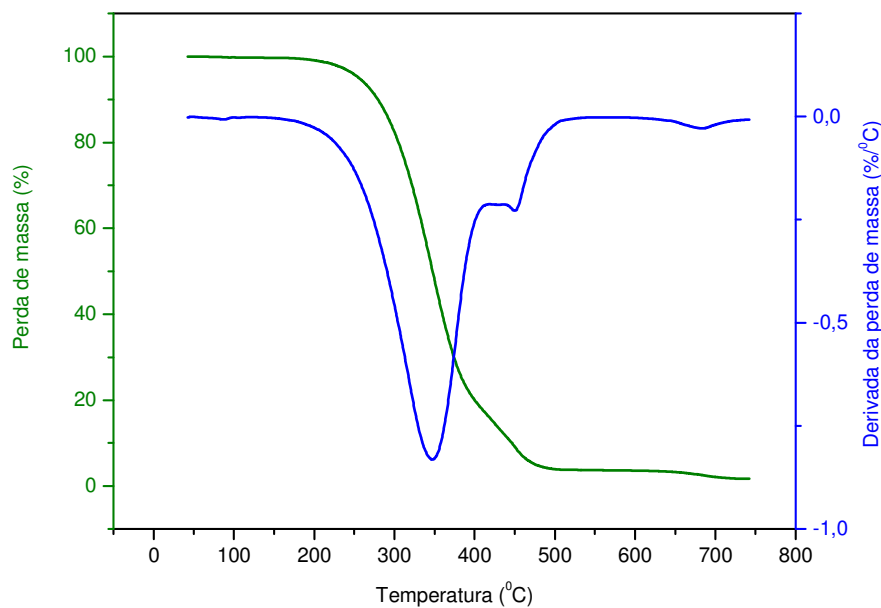


FIGURA F.8 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de cálcio submetida à degradação durante 6 horas, sob temperatura de 190 °C.

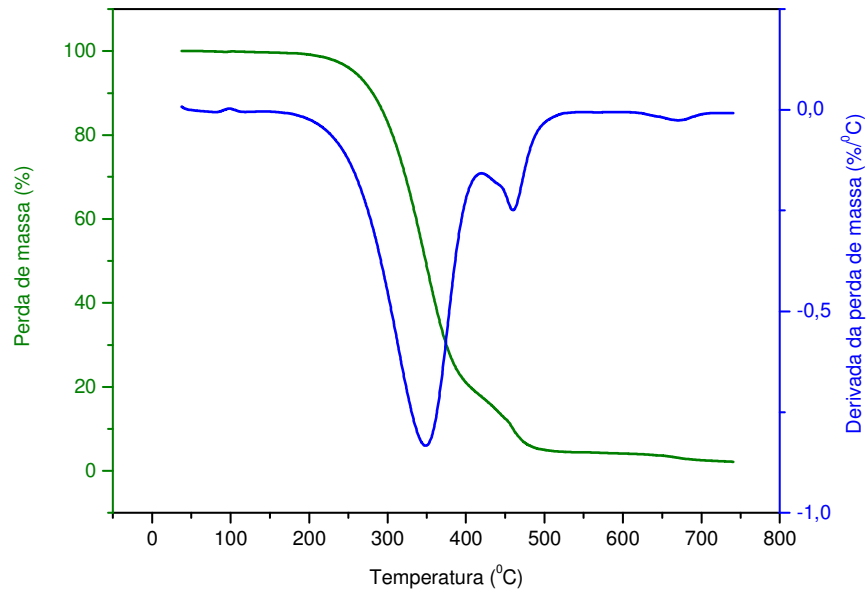


FIGURA F.9 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de cálcio submetida à degradação durante 6 horas, sob temperatura de 210 °C.

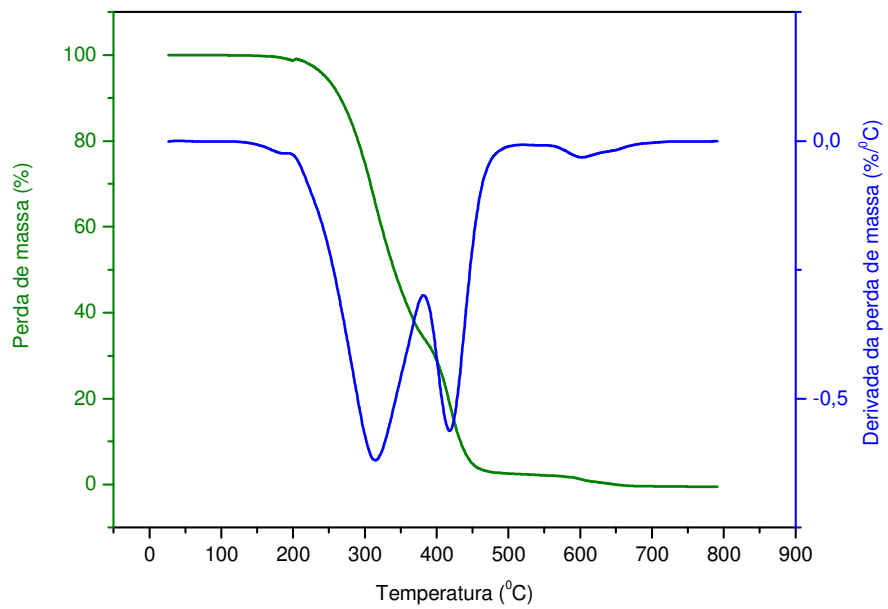


FIGURA F.10 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de lítio não degradada.

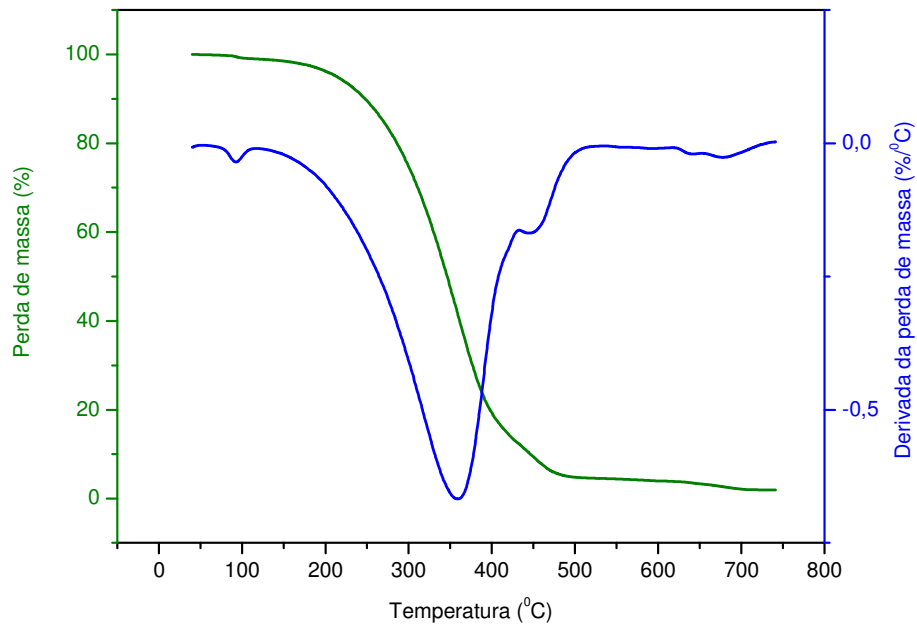


FIGURA F.11 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de lítio submetida à degradação durante 1 hora, sob temperatura de 150 °C.

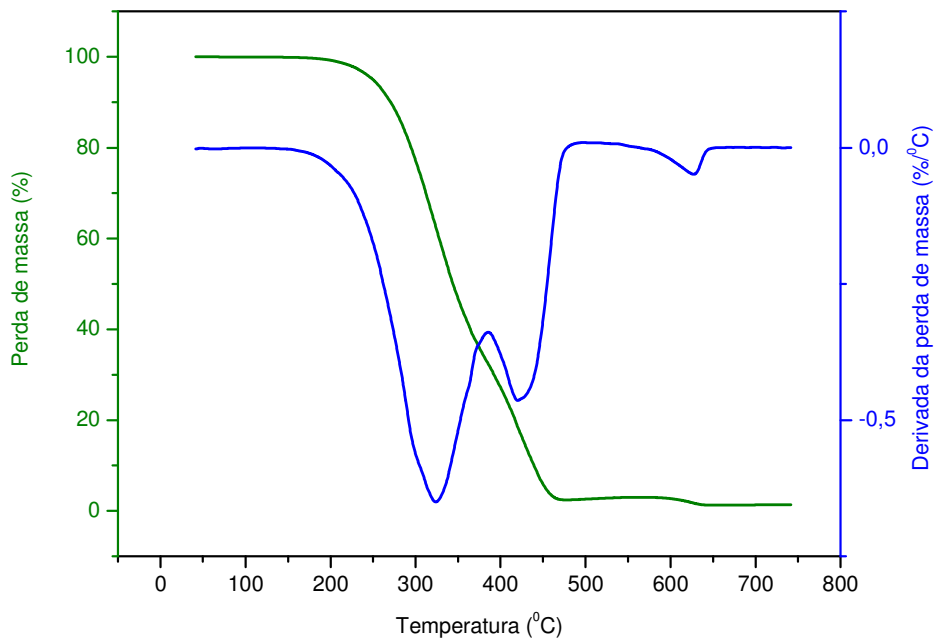


FIGURA F.12 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de lítio submetida à degradação durante 1 hora, sob temperatura de 170 °C.

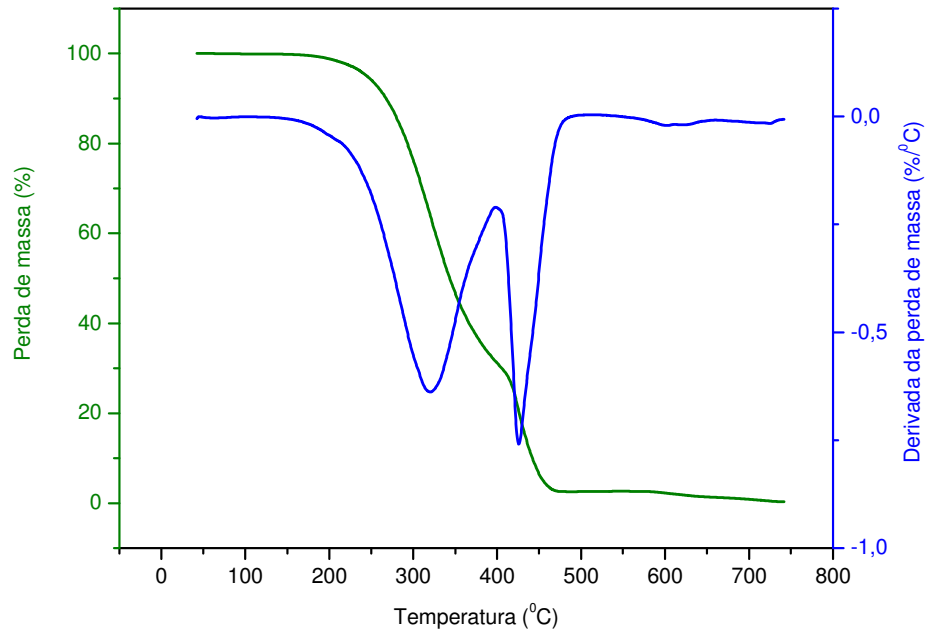


FIGURA F.13 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de lítio submetida à degradação durante 1 hora, sob temperatura de 190 °C.

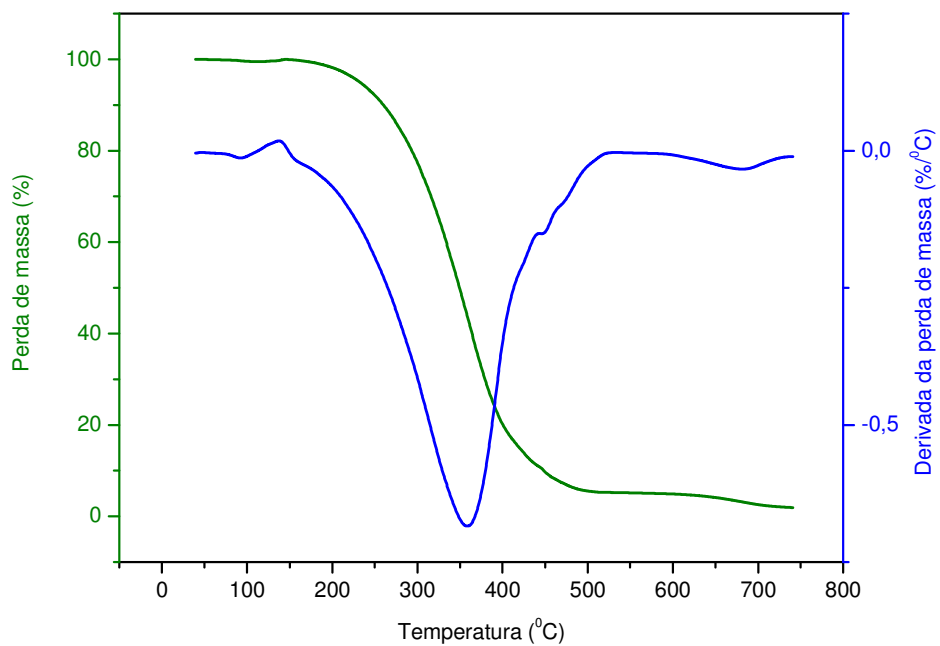


FIGURA F.14 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de lítio submetida à degradação durante 1 hora, sob temperatura de 210 °C.

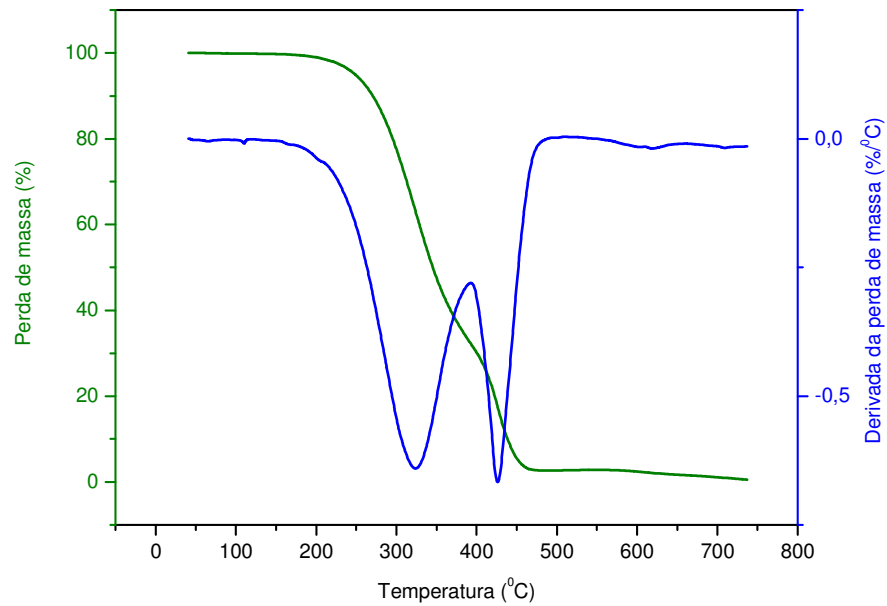


FIGURA F.15 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de lítio submetida à degradação durante 6 horas, sob temperatura de 150 °C.

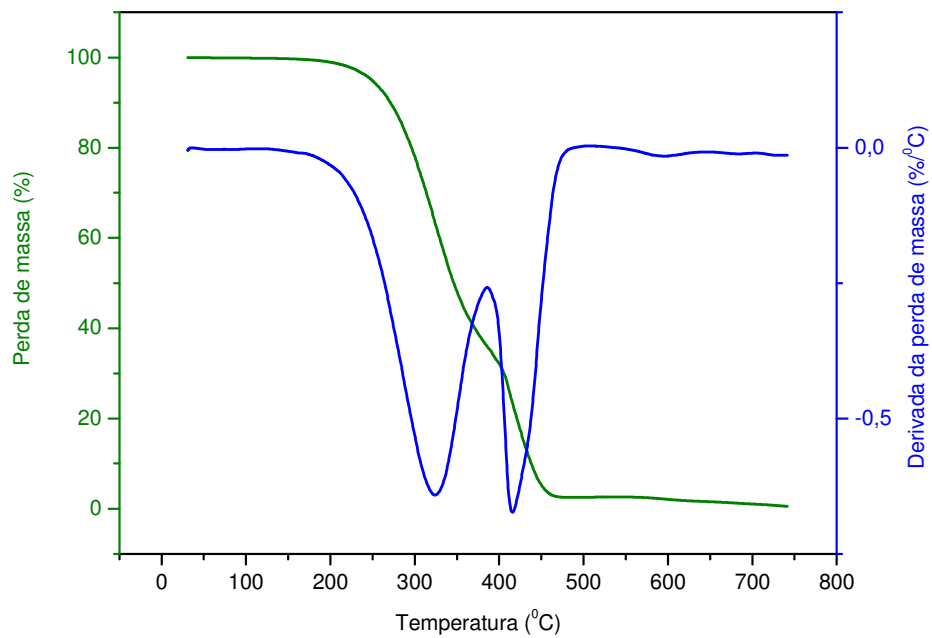


FIGURA F.16 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de lítio submetida à degradação durante 6 horas, sob temperatura de 170 °C.

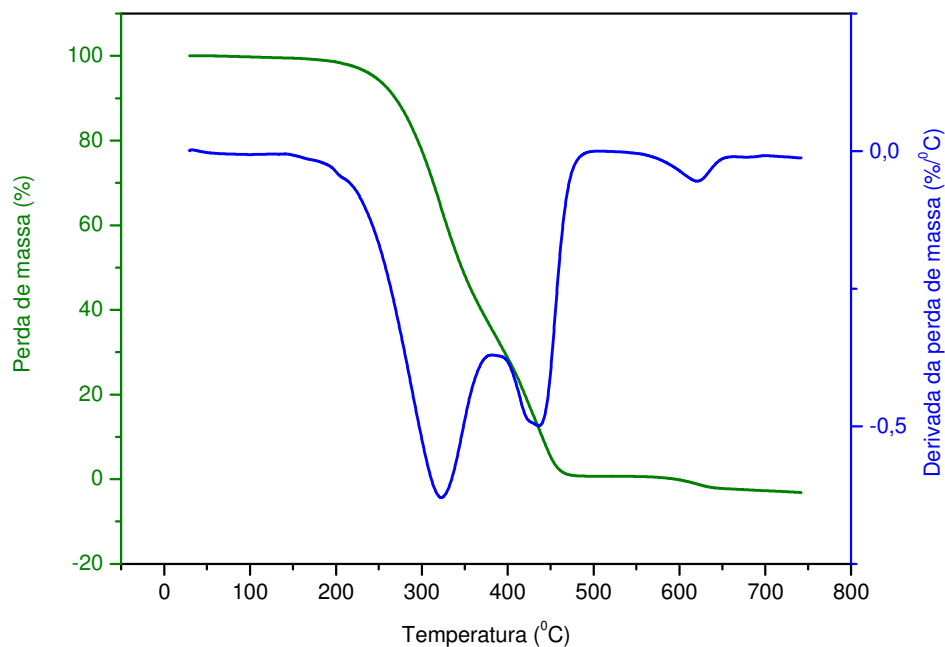


FIGURA F.17 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de lítio submetida à degradação durante 6 horas, sob temperatura de 190 °C.

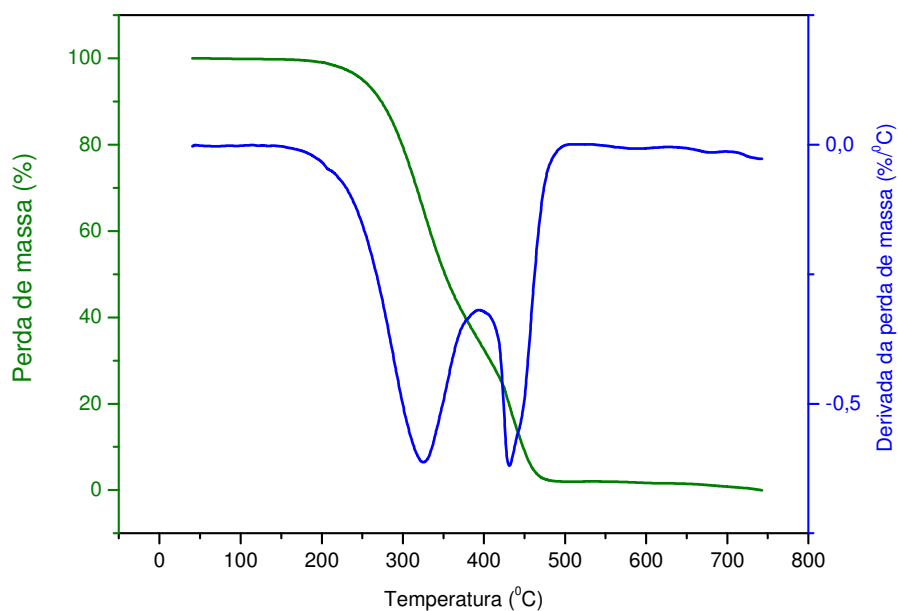


FIGURA F.18 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de lítio submetida à degradação durante 6 horas, sob temperatura de 210 °C.

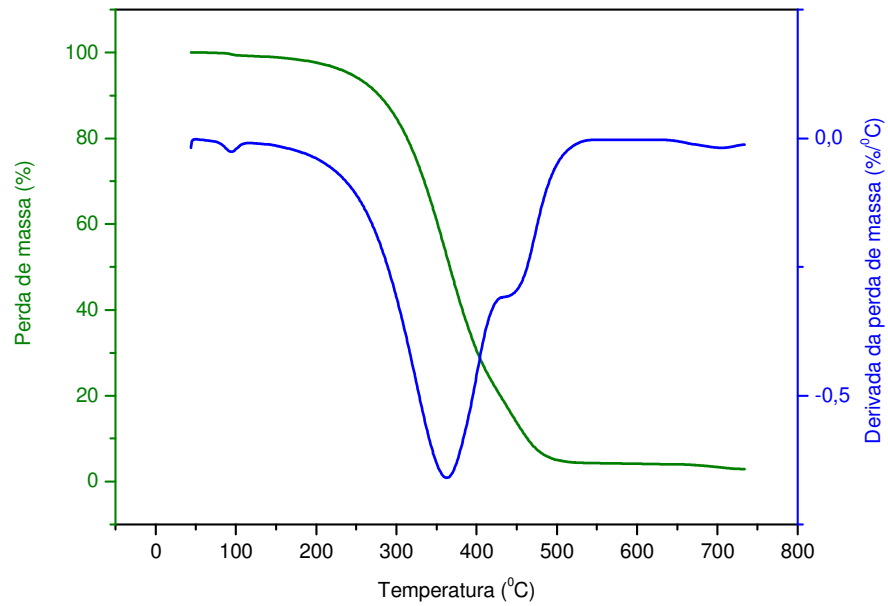
F.2 Atmosfera de Nitrogênio (N₂) e Razão de Aquecimento de 20 °C.min⁻¹

FIGURA F.19 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de cálcio não degradada.

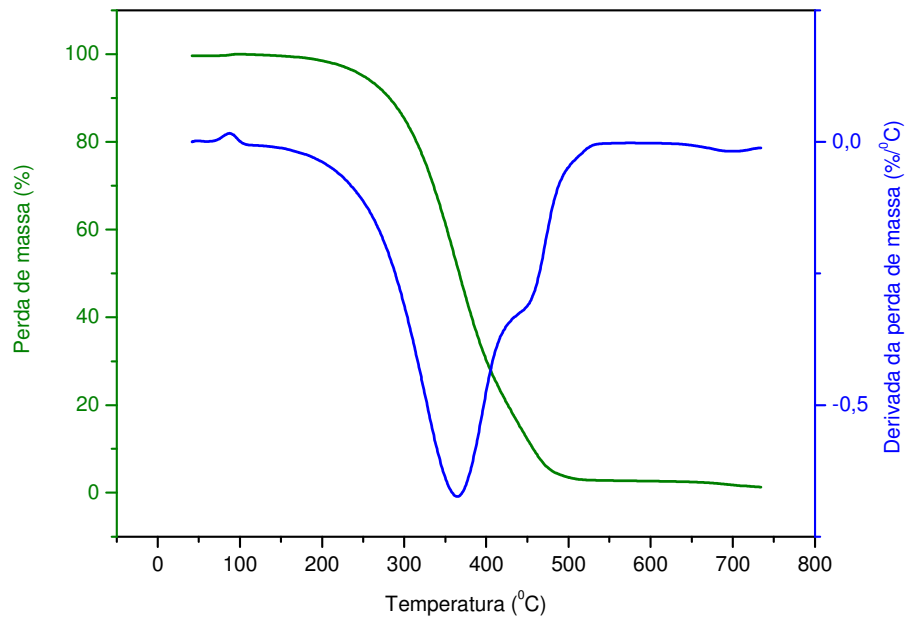


FIGURA F.20 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de cálcio submetida à degradação durante 1 hora, sob temperatura de 150 °C.

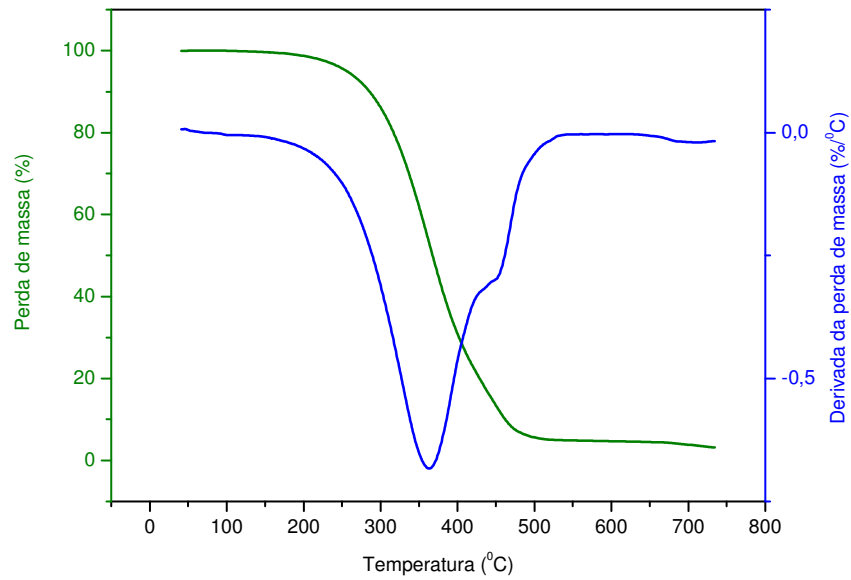


FIGURA F.21 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de cálcio submetida à degradação durante 1 hora, sob temperatura de 170 °C.

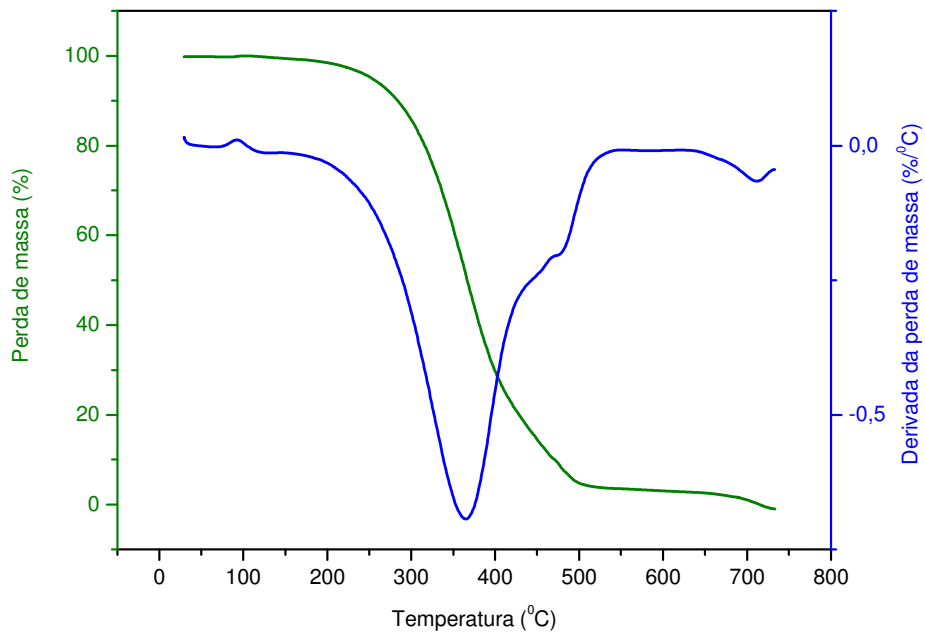


FIGURA F.22 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de cálcio submetida à degradação durante 1 hora, sob temperatura de 190 °C.

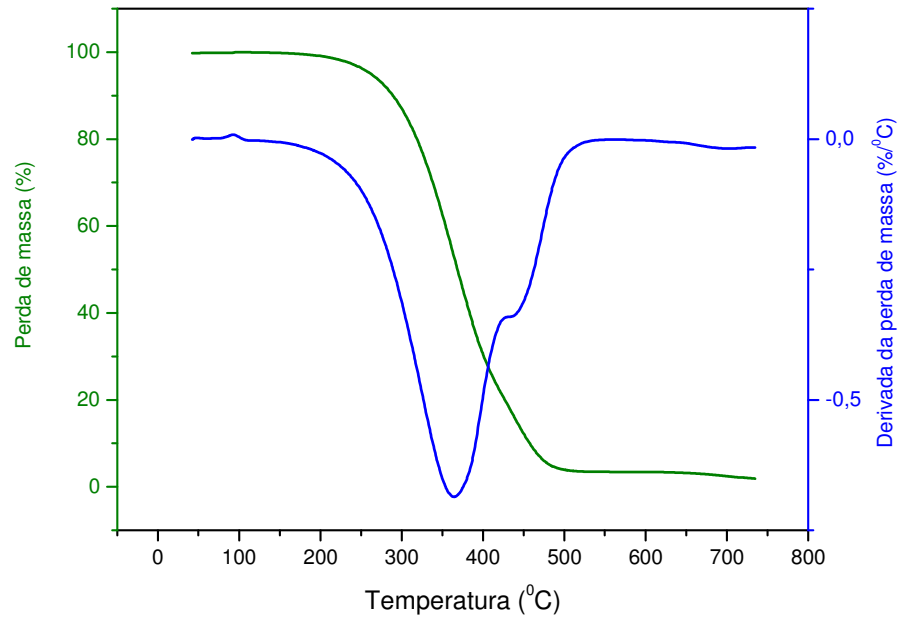


FIGURA F.23 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de cálcio submetida à degradação durante 1 hora, sob temperatura de 210 °C.

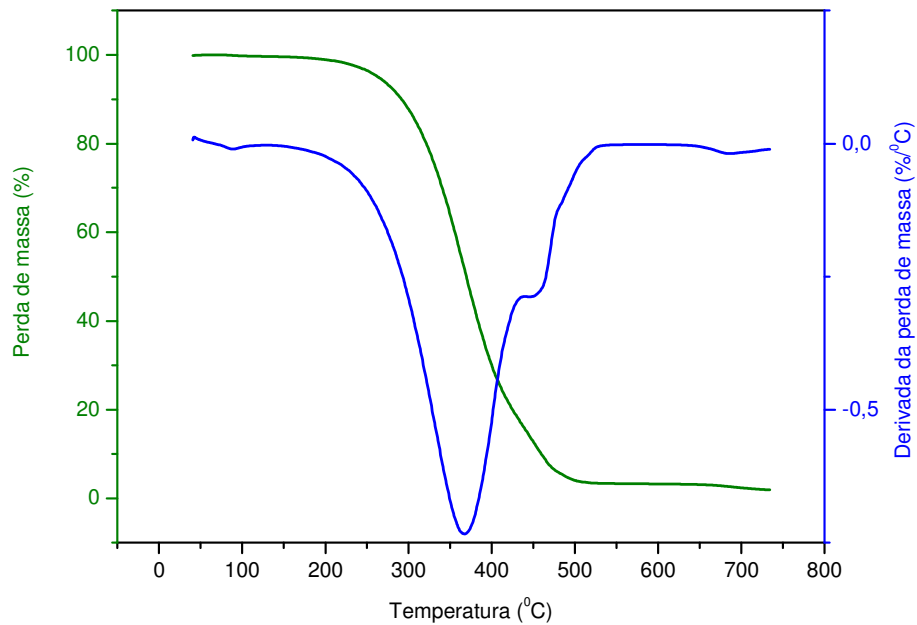


FIGURA F.24 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de cálcio submetida à degradação durante 6 horas, sob temperatura de 150 °C.

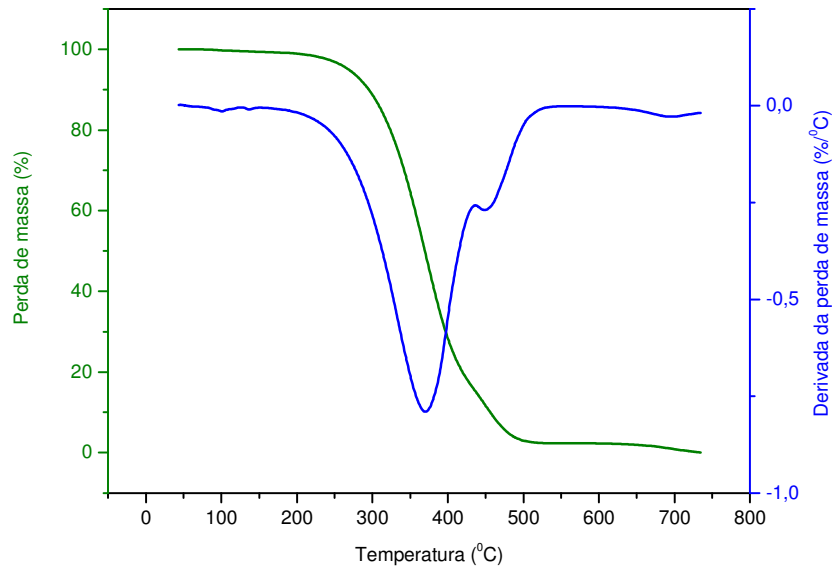


FIGURA F.25 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de cálcio submetida à degradação durante 6 horas, sob temperatura de 170 °C.

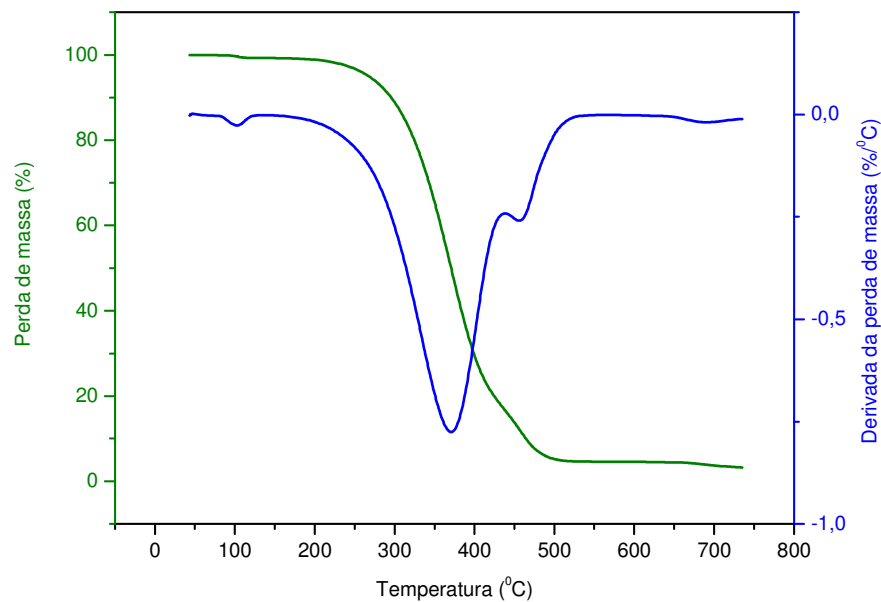


FIGURA F.26 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de cálcio submetida à degradação durante 6 horas, sob temperatura de 190 °C.

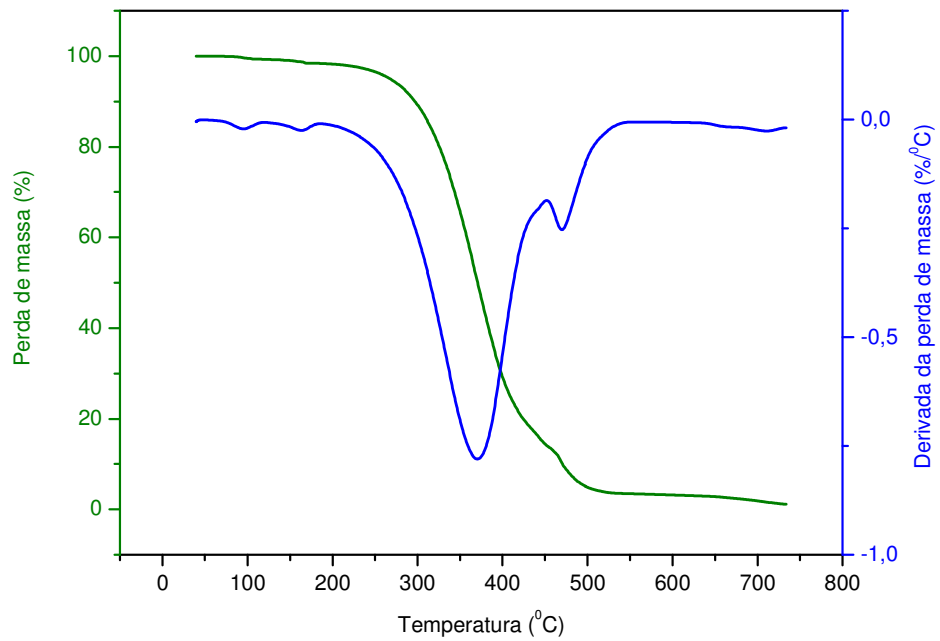


FIGURA F.27 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de cálcio submetida à degradação durante 6 horas, sob temperatura de 210 °C.

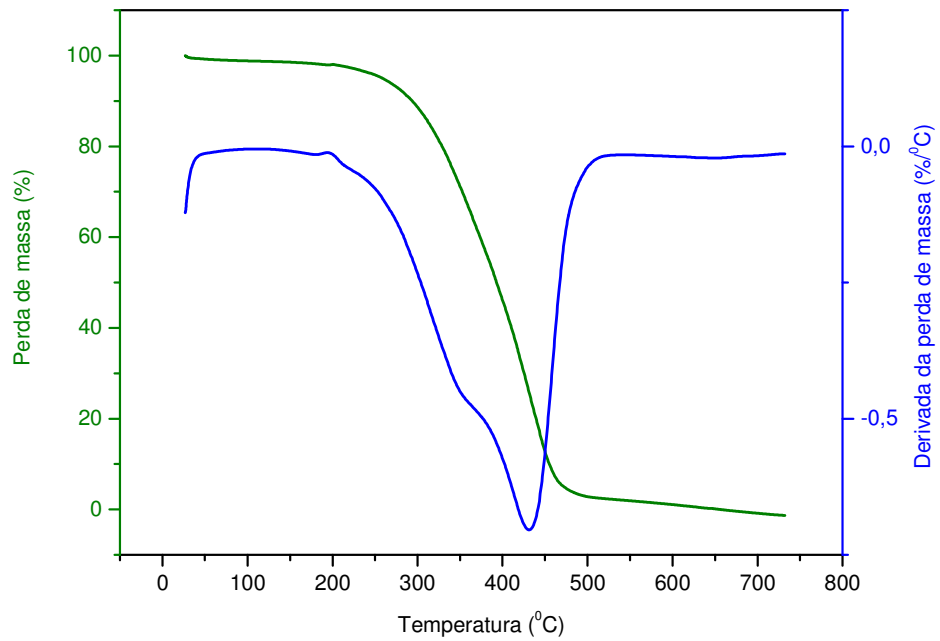


FIGURA F.28 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de lítio não degradada.

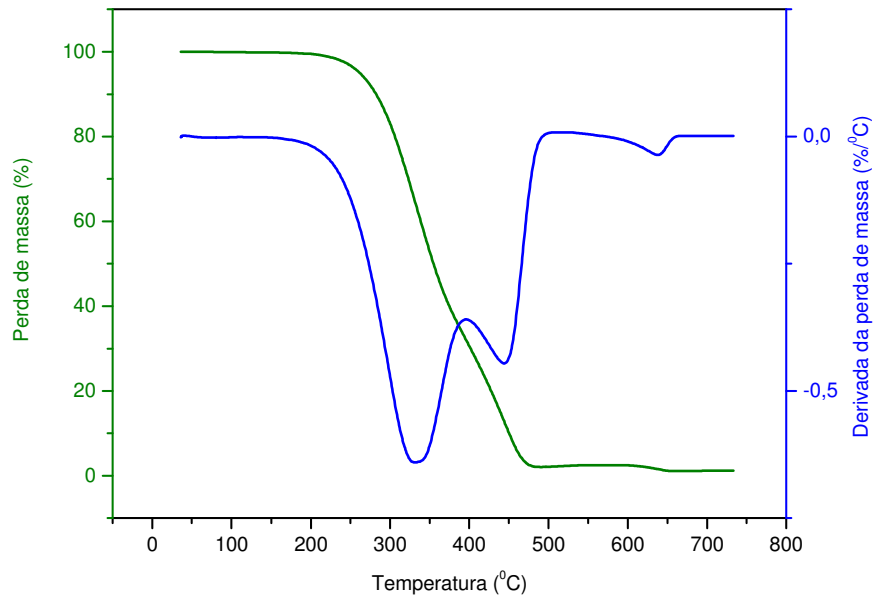


FIGURA F.29 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de lítio submetida à degradação durante 1 hora, sob temperatura de 150 °C.

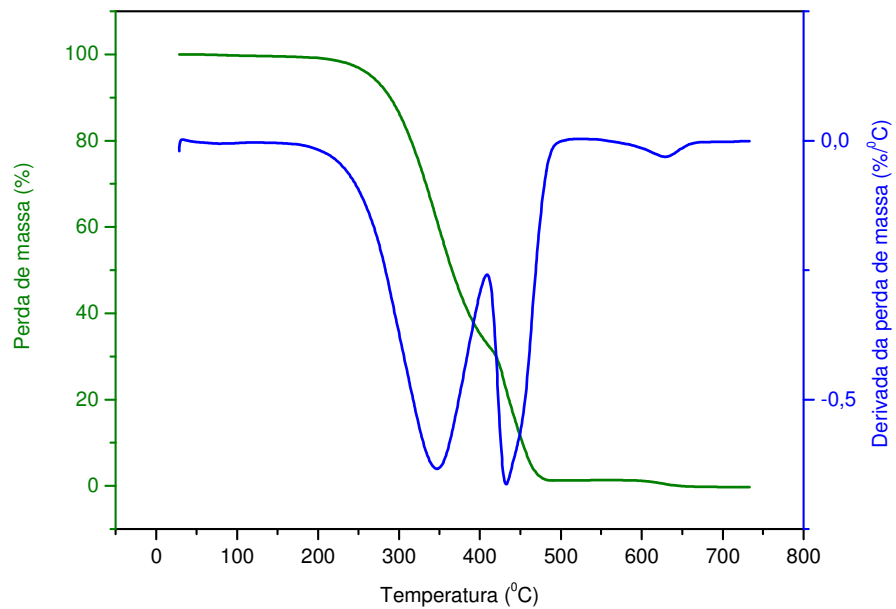


FIGURA F.30 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de lítio submetida à degradação durante 1 hora, sob temperatura de 170 °C.

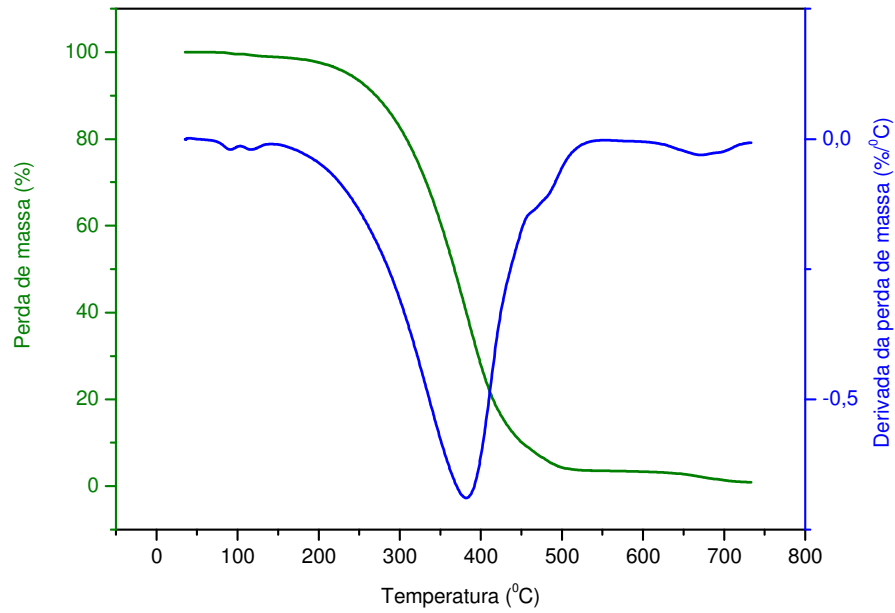


FIGURA F.31 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de lítio submetida à degradação durante 1 hora, sob temperatura de 190 °C.

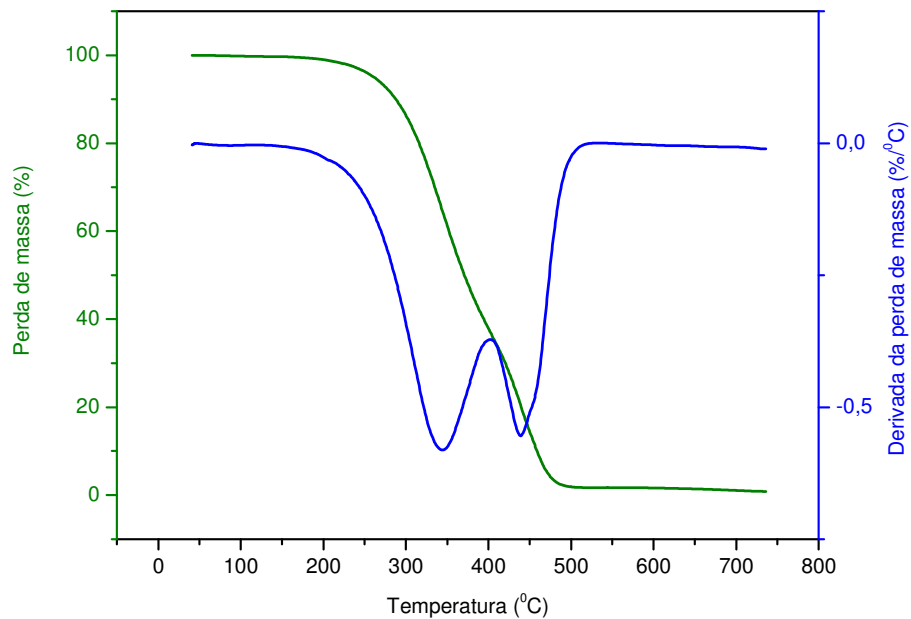


FIGURA F.32 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de lítio submetida à degradação durante 1 hora, sob temperatura de 210 °C.

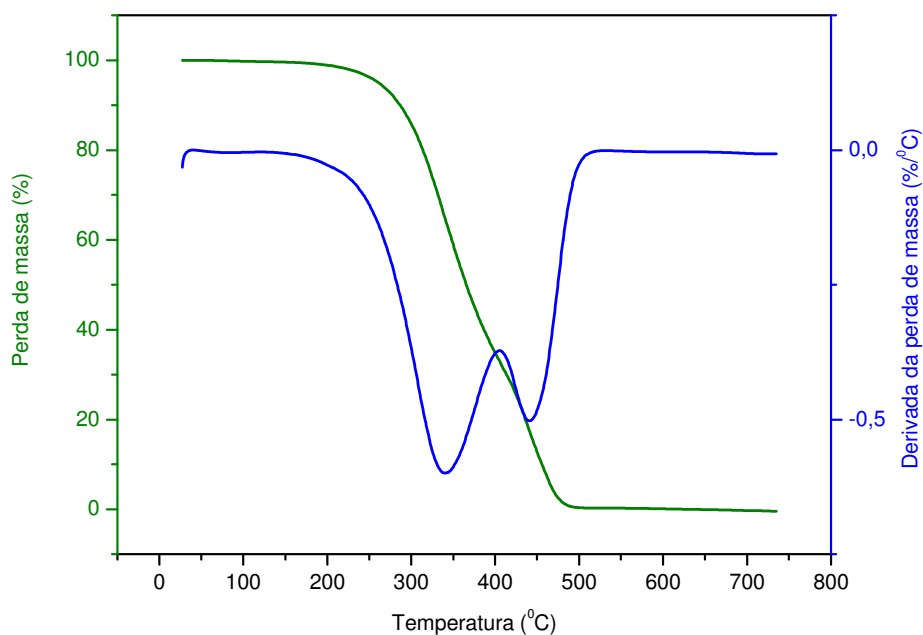


FIGURA F.33 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de lítio submetida à degradação durante 6 horas, sob temperatura de 150 °C.

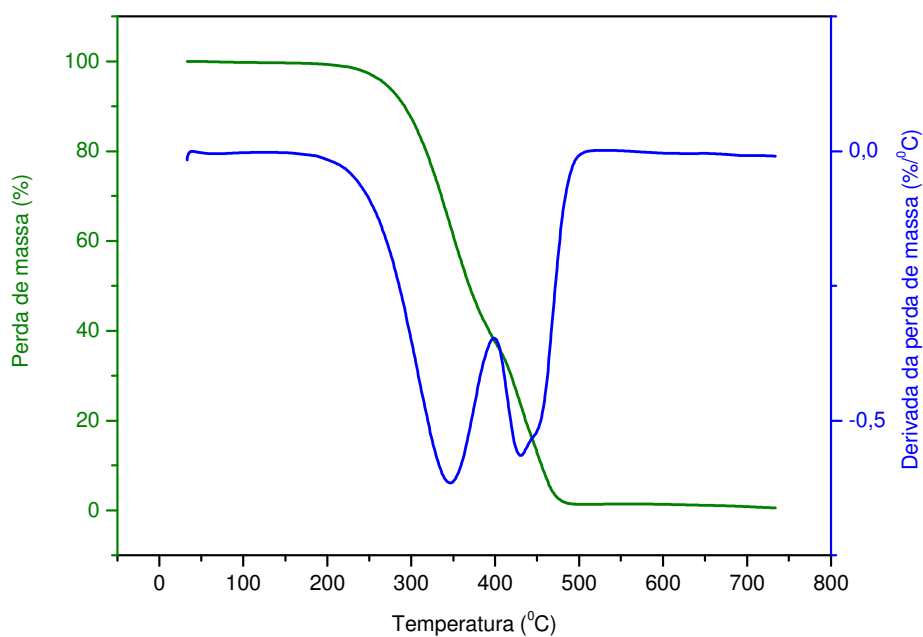


FIGURA F.34 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de lítio submetida à degradação durante 6 horas, sob temperatura de 170 °C.

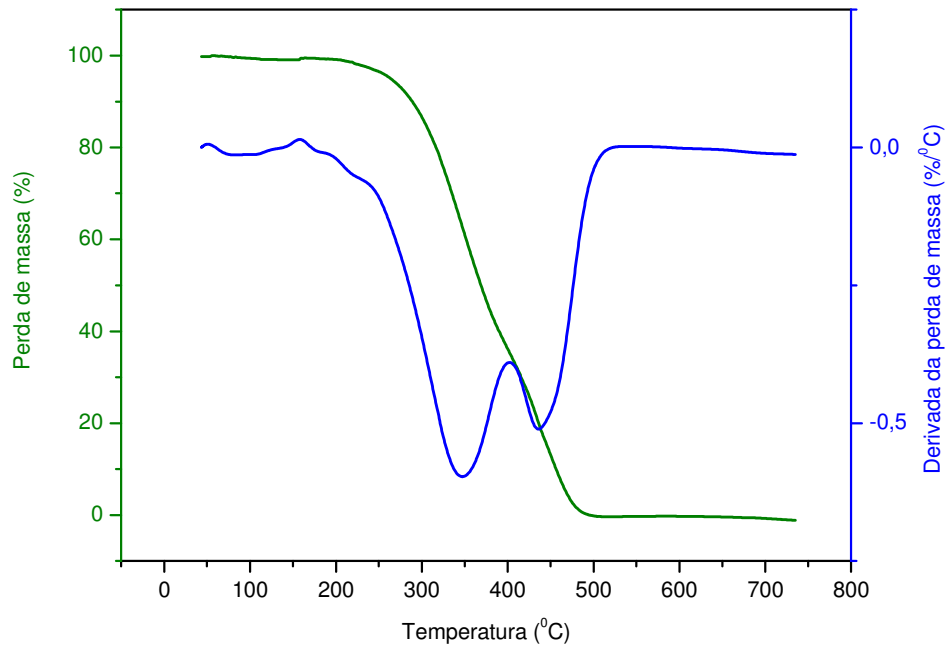


FIGURA F.35 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de lítio submetida à degradação durante 6 horas, sob temperatura de 190 °C.

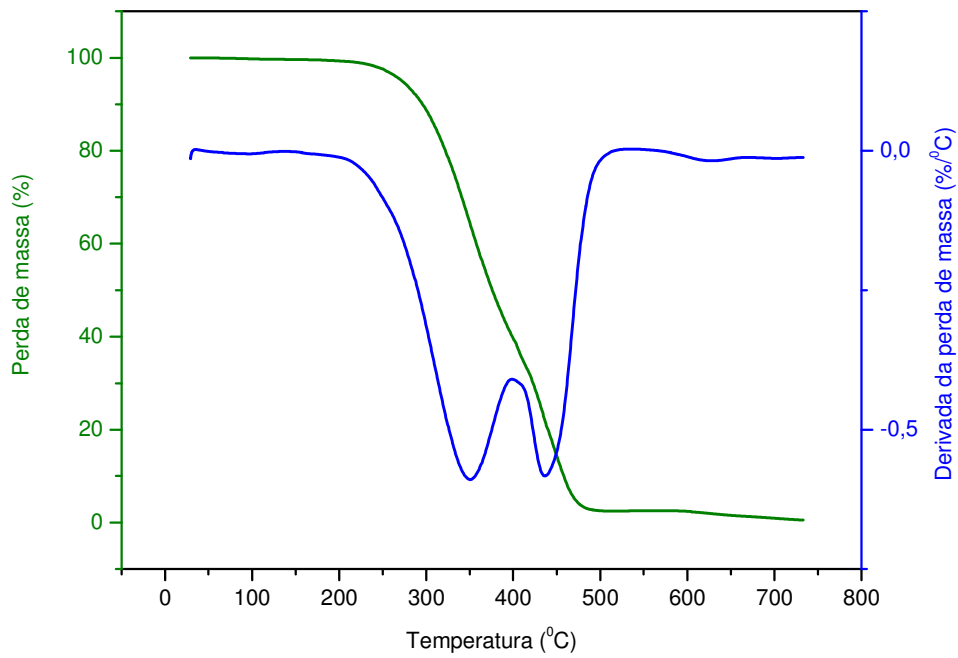


FIGURA F.36 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de lítio submetida à degradação durante 6 horas, sob temperatura de 210 °C.

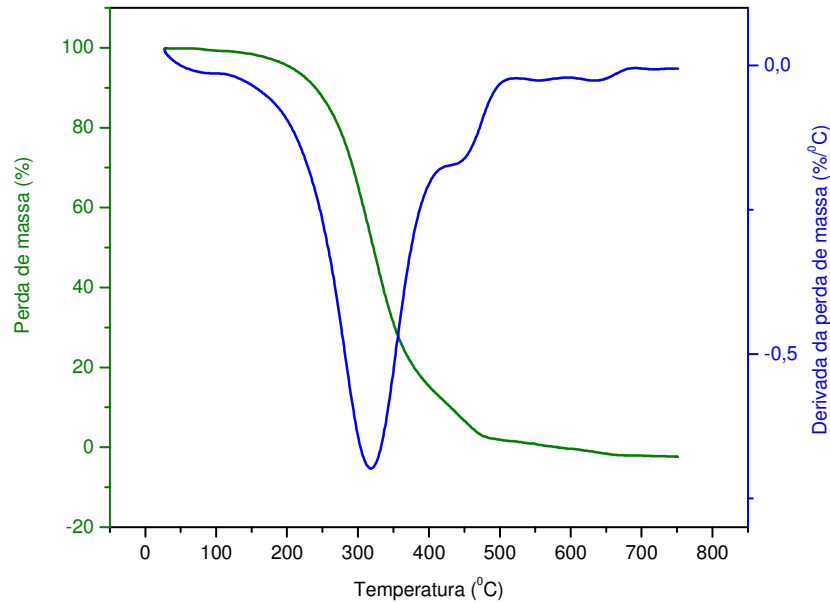
F.3 Atmosfera de Oxigênio (O₂) e Razão de Aquecimento de 10 °C.min⁻¹

FIGURA F.37 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de cálcio não degradada.

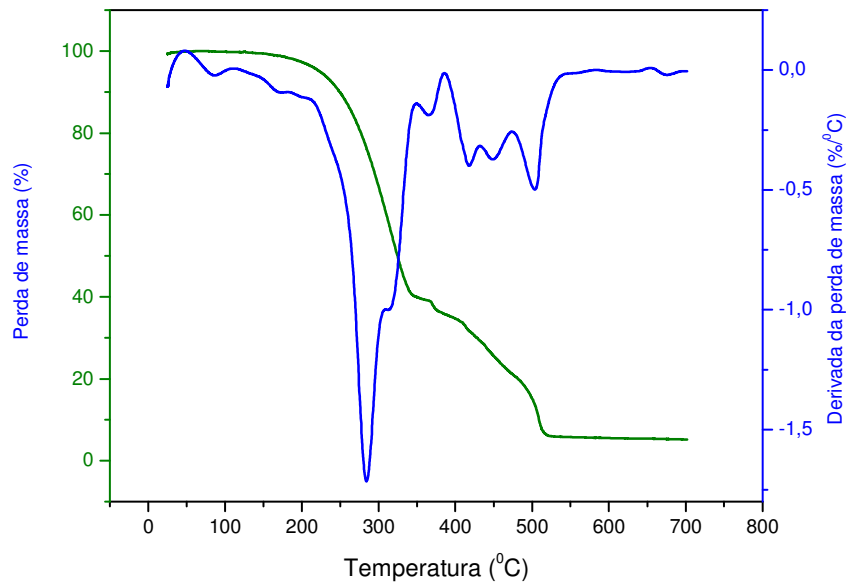


FIGURA F.38 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de cálcio submetida à degradação durante 1 hora, sob temperatura de 150 °C.

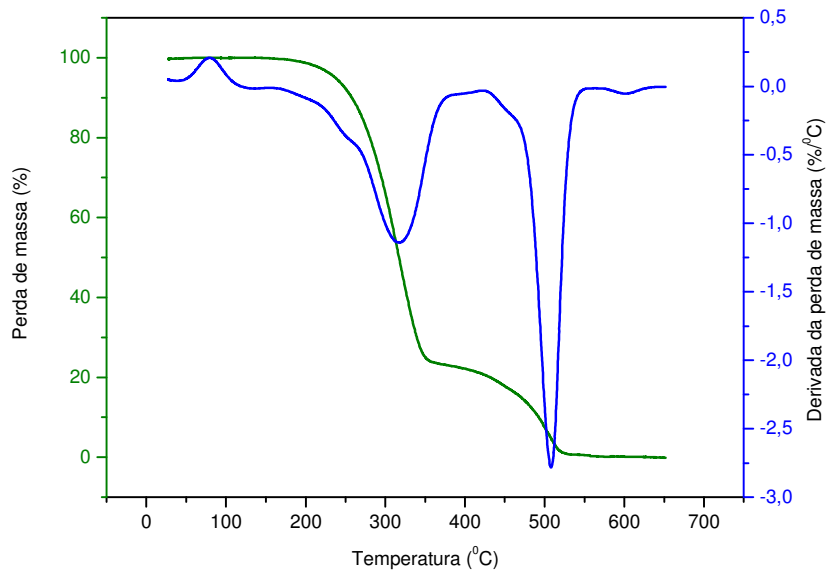


FIGURA F.39 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de cálcio submetida à degradação durante 1 hora, sob temperatura de 210 °C.

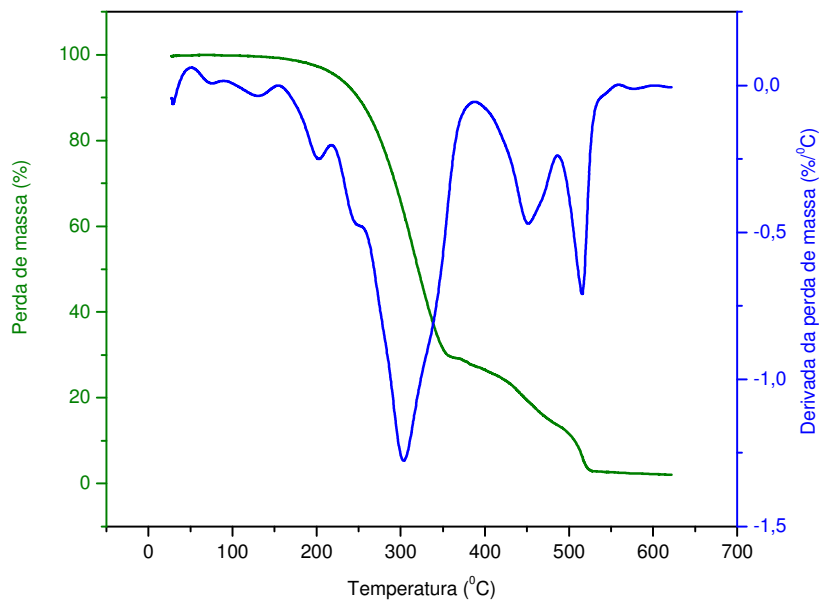


FIGURA F.40 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de cálcio submetida à degradação durante 6 horas, sob temperatura de 150 °C.

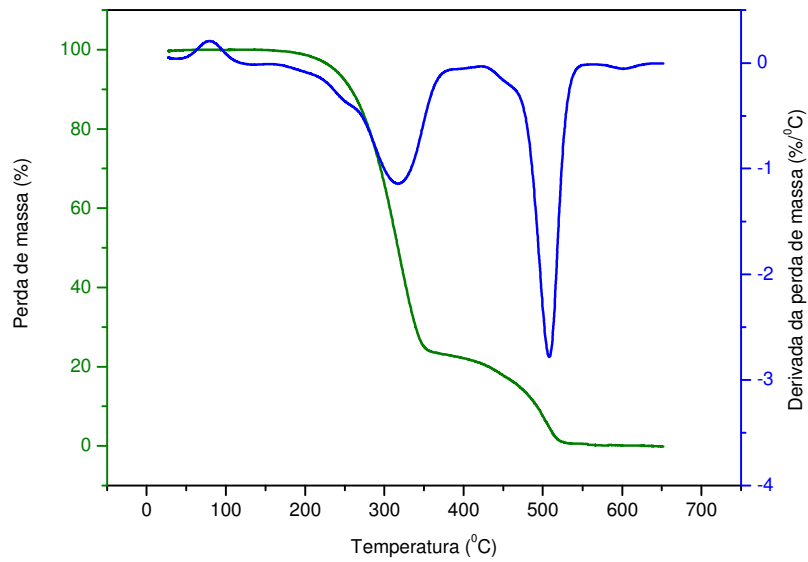


FIGURA F.41 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de cálcio submetida à degradação durante 6 horas, sob temperatura de 210 °C.

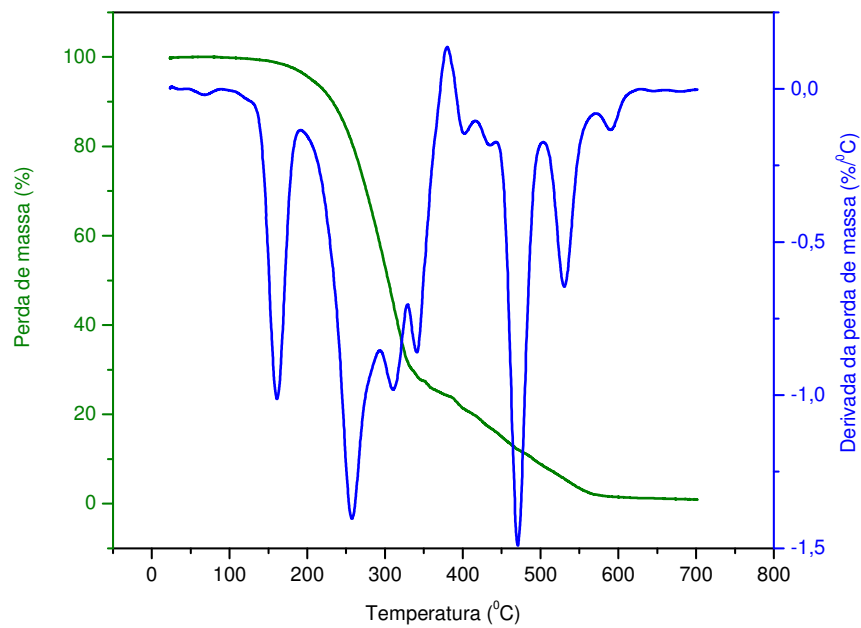


FIGURA F.42 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de lítio não degradada.

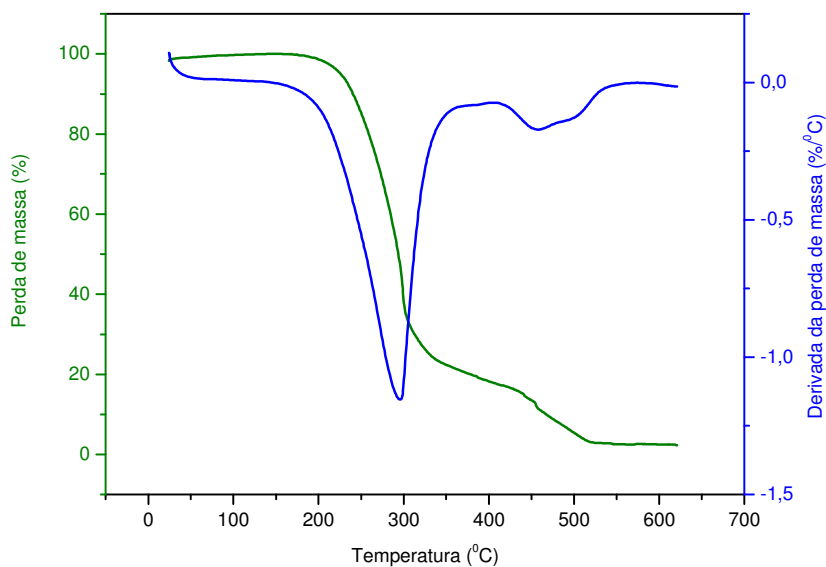


FIGURA F.43 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de lítio submetida à degradação durante 1 hora, sob temperatura de 150 °C.

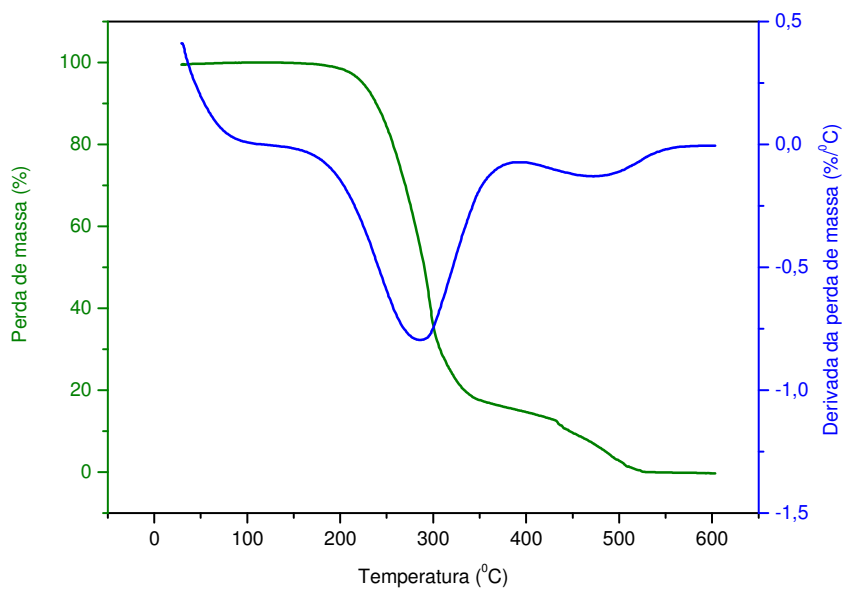


FIGURA F.44 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de lítio submetida à degradação durante 1 hora, sob temperatura de 210 °C.

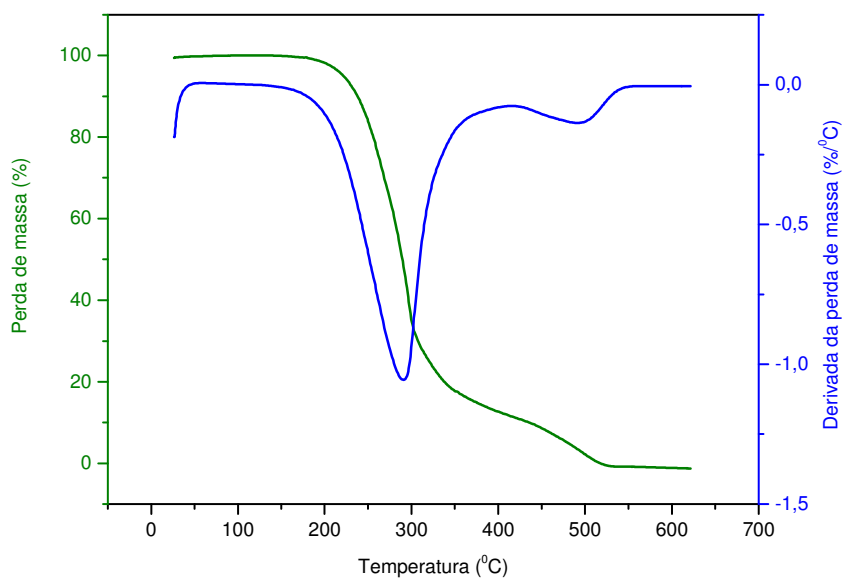


FIGURA F.45 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de lítio submetida à degradação durante 6 horas, sob temperatura de 150 °C.

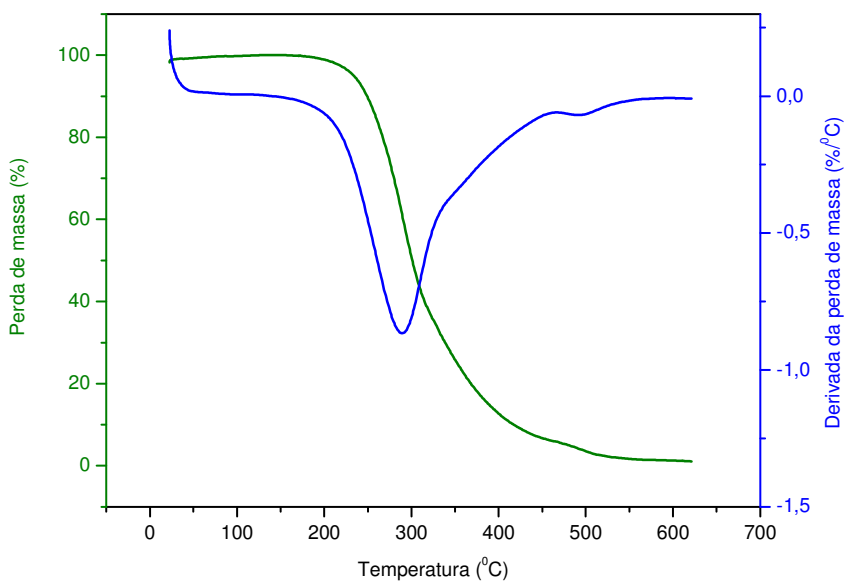


FIGURA F.46 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de lítio submetida à degradação durante 6 horas, sob temperatura de 210 °C.

F.4 Atmosfera de Oxigênio (O₂) e Razão de Aquecimento de 20 °C.min⁻¹

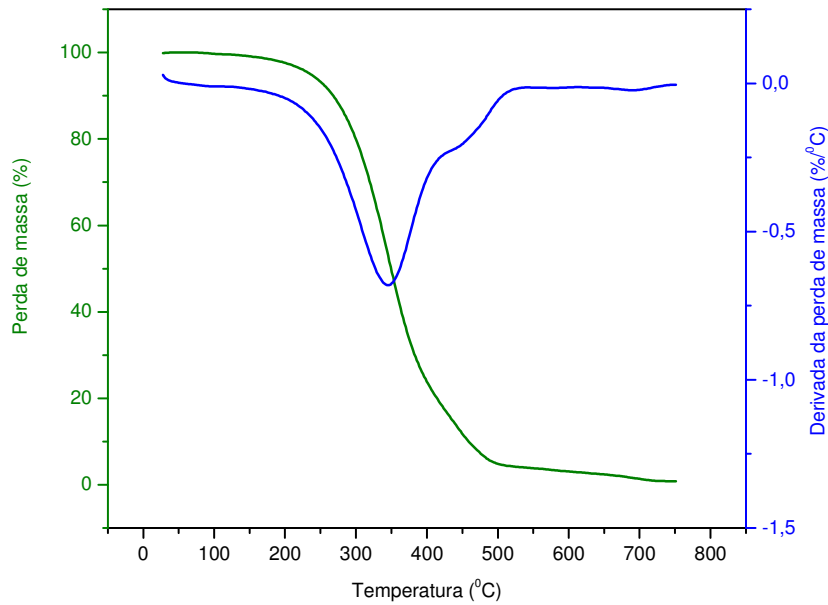


FIGURA F.47 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de cálcio não degradada.

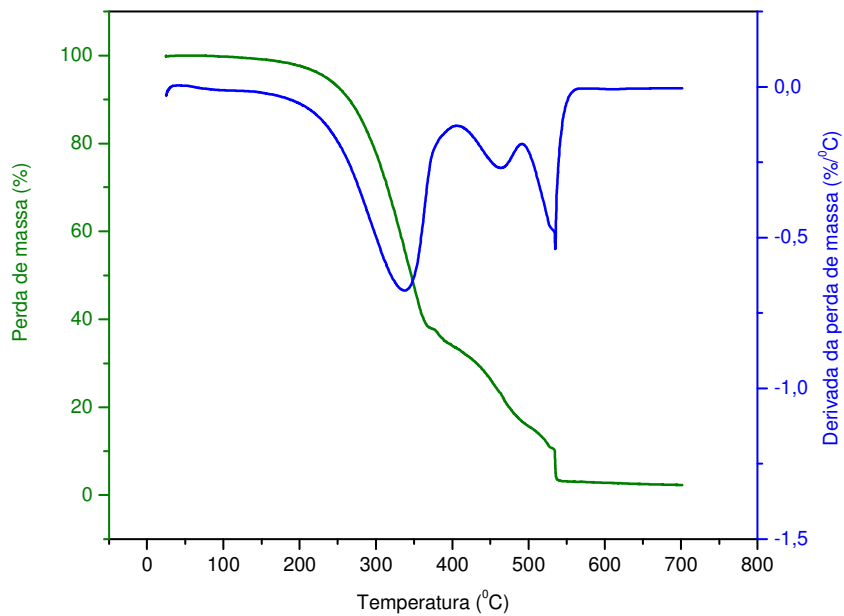


FIGURA F.48 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de cálcio degradada durante 1 hora, sob temperatura de 150 °C.

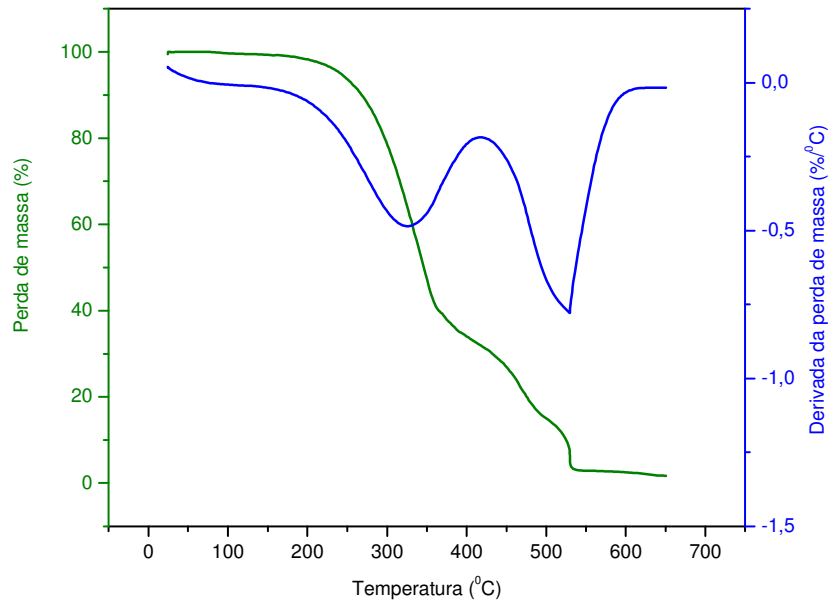


FIGURA F.49 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de cálcio degradada durante 1 hora, sob temperatura de 210 °C.

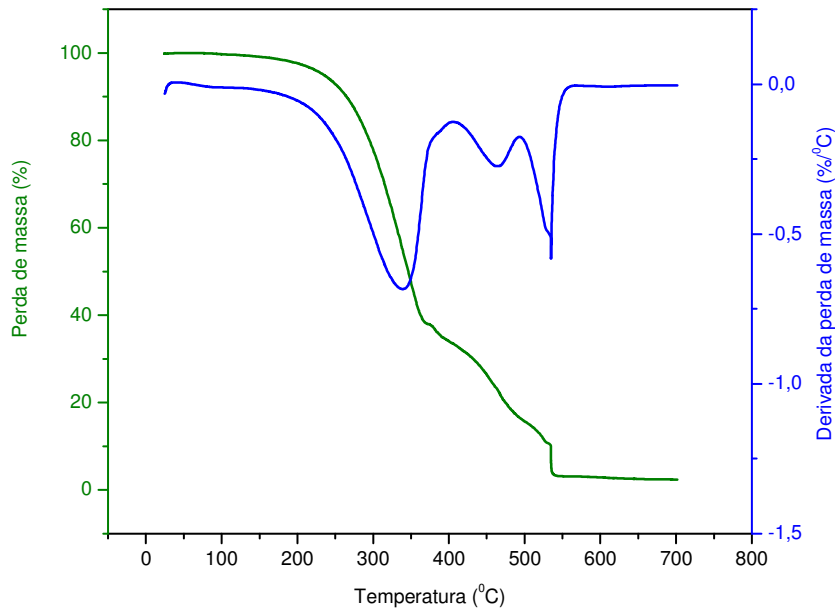


FIGURA F.50 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de cálcio degradada durante 6 horas, sob temperatura de 150 °C.

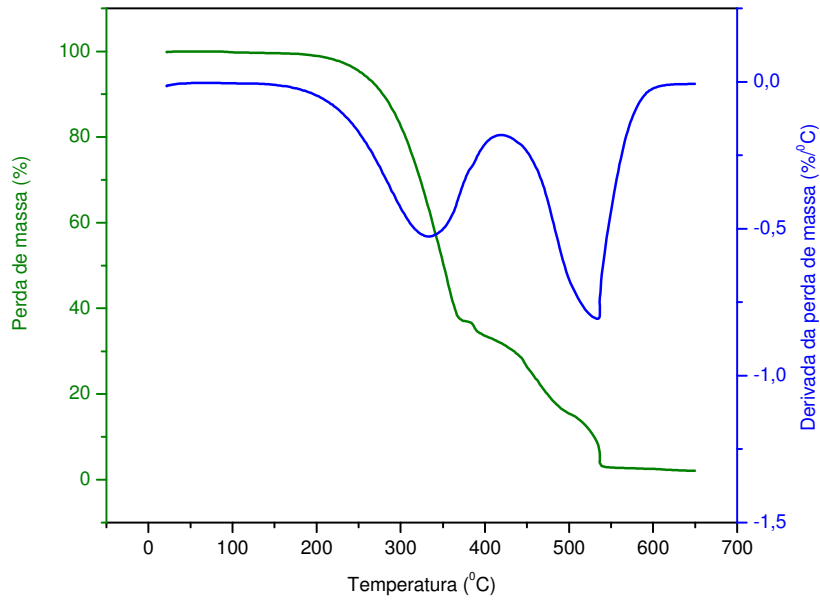


FIGURA F.51 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de cálcio degradada durante 6 horas, sob temperatura de 210 °C.

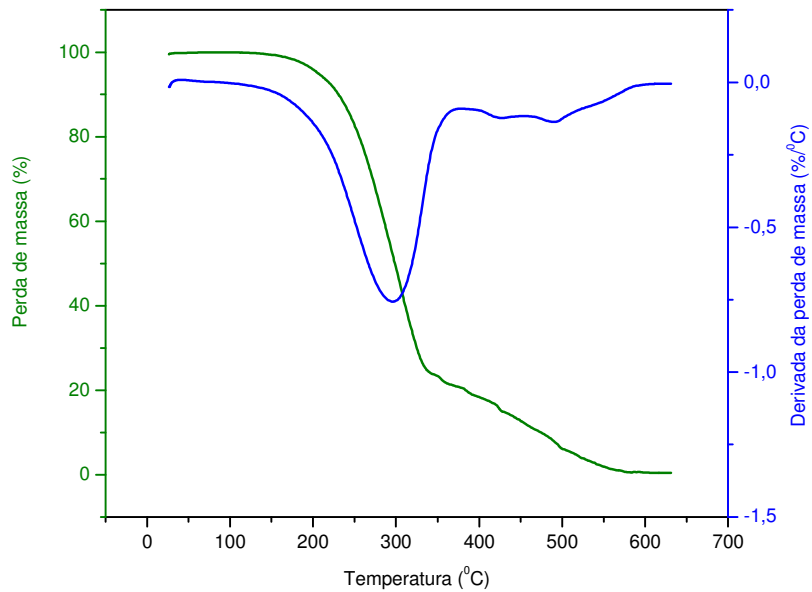


FIGURA F.52 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de lítio não degradada.

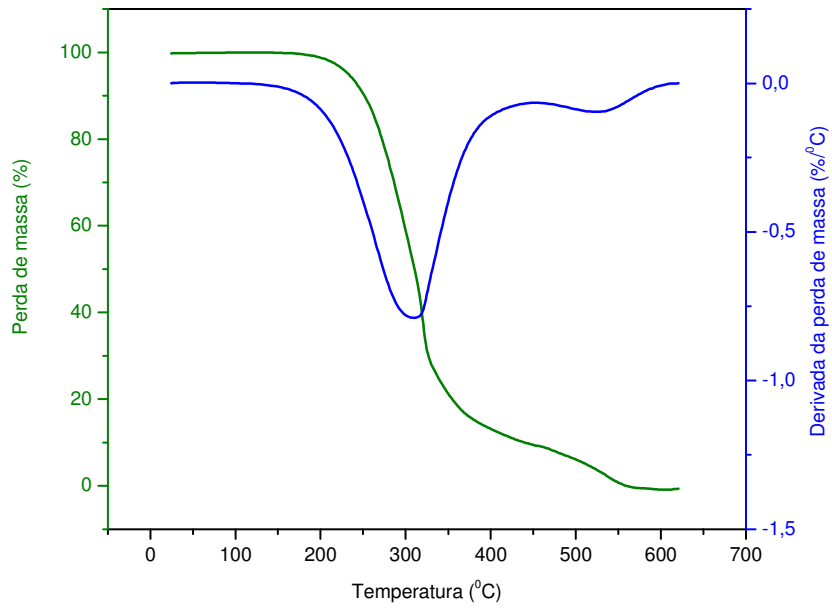


FIGURA F.53 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de lítio degradada durante 1 hora, sob temperatura de 150 °C.

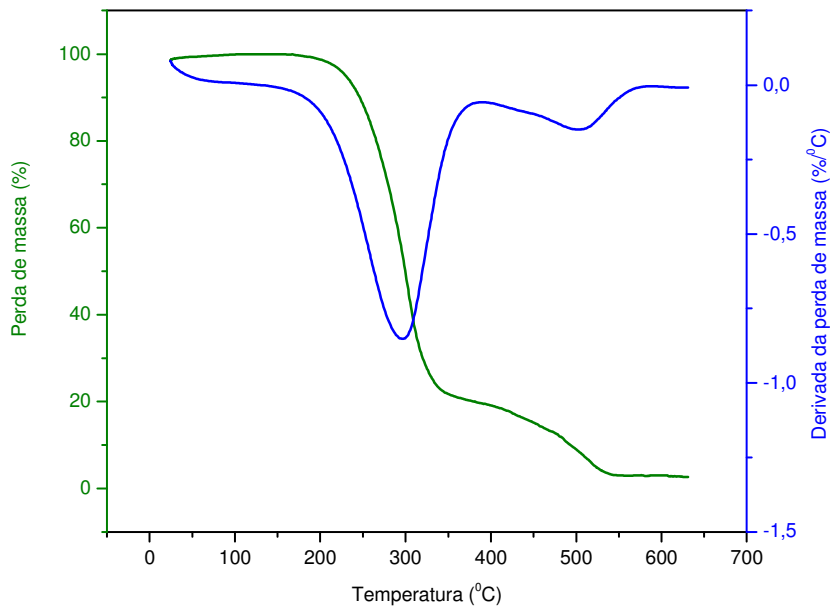


FIGURA F.54 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de lítio degradada durante 1 hora, sob temperatura de 210 °C.

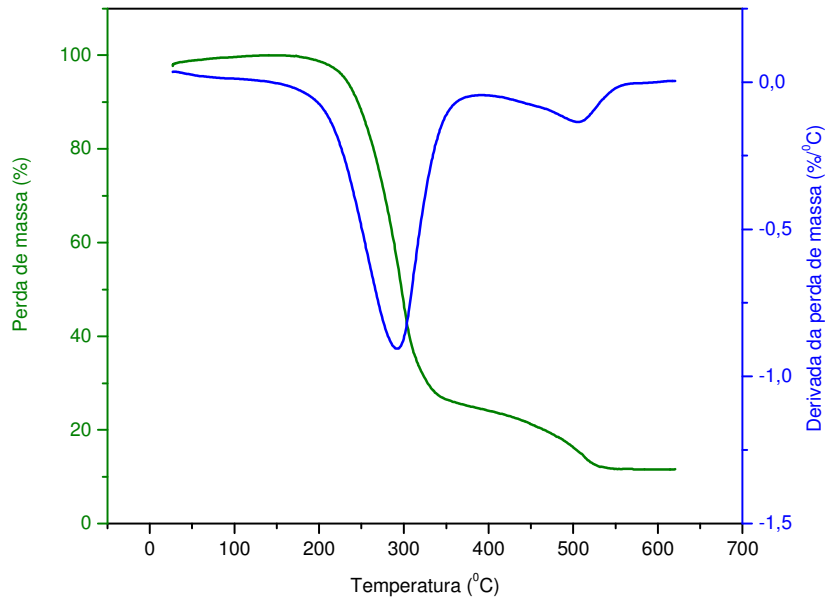


FIGURA F.55 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de lítio degradada durante 6 horas, sob temperatura de 150 °C.

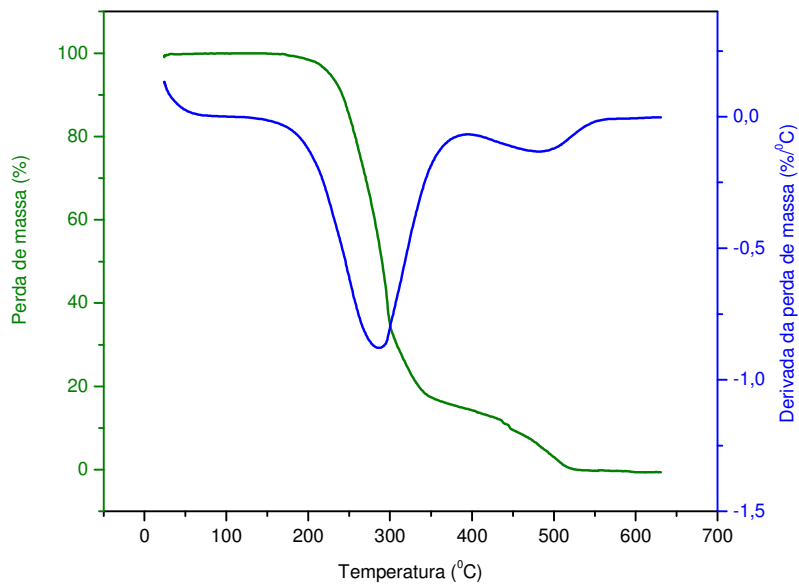


FIGURA F.56 - Curvas TG/DTG da graxa à base de sabão de lítio degradada durante 6 horas, sob temperatura de 210 °C.

APÊNDICE G – PUBLICAÇÃO



Journal of Engineering and Applied Sciences 2 (4): 718-721, 2007
© Medwell Journals, 2007

Thermoanalytical and Kinetic Study of Lubricating Lithium Greases

^{1,2}L.M.R. Lima, ³J.C.O. Santos and ¹A.G. Souza

¹Departament De Química, Centro De Ciências Exatas E Da Natureza
Universidade Federal Da Paraíba, Campus I, Cidade Universitária, 58059-900,
João Pessoa, Paraíba, Brazil

²Departament De Química, Centro De Ciências E Tecnologia,
Universidade Estadual Da Paraíba, UEPB, Bodocongó, 58109-790,
Campina Grande, Paraíba, Brazil

³Department Unidade Acadêmica De Educação, Centro De Educação E Saúde,
Universidade Federal De Campina Grande, UFCG, Olho D'água Da Bica, 58175-000,
Cuité, Paraíba, Brazil

Abstract: The study of thermoanalytical and kinetic properties of lubricating lithium greases is of great importance to understand its behavior when submitted to different temperatures and atmospheres and as those conditions affect its performance. In the present research, thermal analyses and infrared spectroscopy of lubricating greases were accomplished to the lithium base. The lubricating greases were submitted to Thermogravimetry (TG) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) analysis.

Key words: Lithium greases, stability, thermal analysis, TG, DSE, spectroscopy

INTRODUCTION

Lubricating grease can be defined as a solid to semi-solid material produced by the dispersion of a thickening agent in a liquid lubricant. The function of the grease is to keep that oil in contact with bearing surfaces (Nailen, 2002). Most of the thickening agents are derived of organic greases. The treatment of such greases with strong alkali, just as a composed of sodium, lithium or barium, produces a metallic salt of the wax acid-in chemical terms a soap-with the capacity to absorb and to retain liquid inside of a semi-solid matrix.

The applications of the lubricating greases have been growing aligned with the progresses of the technology. At the same time, it has been necessary to improve the acting of the greases for your varied applications. Being varied the soap, oil of additive, is possible to produce different greases for a wide variety of applications (Czarny, 1995).

The quality control of lubricating oil is essential for preservation of the longevity and performance of industrial machines, automotives and equipment which depends on hydraulic fluids (Borin and Poppi, 2004). Lubricant grease degradation under operation conditions is a problem that involves meaningful economical losses. Oxidation is the primary agent of degradation and has given rise to many studies. Establishing a kinetic

mechanism of reaction is difficult due to the complexity of these systems (Santos *et al.*, 2004).

In the last years, thermoanalytic techniques have been enough used in the study of the thermal behavior of lubricating greases (Nailen, 2002; Czarny, 1995; Borin and Poppi, 2004). This research aims to study thermal stability of lithium base lubricating greases using different atmospheres through the Thermogravimetry (TG) and Differential Scanning Calorimetry (DSC).

MATERIALS AND METHODS

Lithium base lubricating greases used in the lubrication of handles, cubes of wheels, pins and movable parts of equipments and machines and produced by Brazilian industries and obtained in the local trade were used in this study.

Thermogravimetric and differential scanning calorimetry curves used in the forecast of the thermal stability of the lithium greases were obtained in a simultaneous thermal analyzer of TA Instruments, model SDT-2670, in atmosphere of air and nitrogen in the reasons of heating of $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, in an interval of temperature of 25-700°C.

The theoretical basis for kinetic calculations by non-isothermal methods (integral and approximations) is obtained.

Corresponding Author: L.M.R. Lima, Department De Química, Centro De Ciências Exatas E Da Natureza, Universidade Federal Da Paraíba, Campus I, Cidade Universitária, 58059-900, João Pessoa, Paraíba, Brazil

$$g(\alpha) = \frac{A}{\phi} \int_0^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad (1)$$

where: A is the frequency factor, T is the temperature, R is the gas constant, ϕ is the heating rate and E_a is the activation energy.

Among dynamic methods, differential, integral and approximation ones can be cited, whose studies were carried out in previous studies. In this research we have selected the following methods, representative of different categories and applied several equations to the thermal data: Coats-Redfern and Madhusudanan methods (Santos *et al.*, 2002; Straszko *et al.*, 2002; Santos *et al.*, 2004). The kinetic parameters calculated were activation Energy (E_a) and frequency factor (A).

Coats and Redfern (Santos *et al.*, 2004) developed an integral method that can be applied to TG/DTG data, assuming the different reaction orders. The order related to the most appropriate mechanism is presumed to lead to the best linear plot, from which the activation energy is determined. For $n \neq 1$, the equation used for analysis is:

$$\log \left[\frac{1 - \ln(1 - \alpha)^{1-n}}{T^2} \right] = \log \frac{AR}{\phi} - \frac{E_a}{2.303(RT)} \quad (2)$$

An other integral method to evaluate a kinetic model was developed by Madhusudanan and others (Santos *et al.*, 2005) for estimates the kinetic parameters from TG/DTG curves. The plot of the left side of equations versus the reciprocal of the absolute temperature gives linear curves. E_a and A can be calculated from the slope and intercept, respectively. For $n \neq 1$, the activation energy can be calculated from the following expression:

$$\ln \left[\frac{1 - \ln(1 - \alpha)}{T^{1.9206}(1-n)} \right] = \ln \frac{AR}{\phi R} + 0.02 - 1.9206 \ln \frac{E_a}{R} - 0.12040 \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

RESULTS AND DISCUSSION

Infrared spectroscopy: Infrared spectra are shown in Fig. 1. The spectra showed peaks in the region of 3200-3700 cm^{-1} , related to the presence of OH groups. A strong peak was observed in 2800-3100 cm^{-1} , related to C-H bond in the CH_3 and CH_2 in aliphatic chains. Bands presented in the region between 1300 and 1600 cm^{-1} are characteristic of C = O groups (Silverstein and Webster, 2000). It can be due the presence of compounds as ketones, aldehydes or carboxylic acids.

Thermal analysis: TG and DTG curves of the samples analyzed under different atmospheres are presented in Fig. 2 and 3. The oxidation process of the lubricating greases can be verified when analyzed in atmosphere of air, because It is had significant variations in the amount

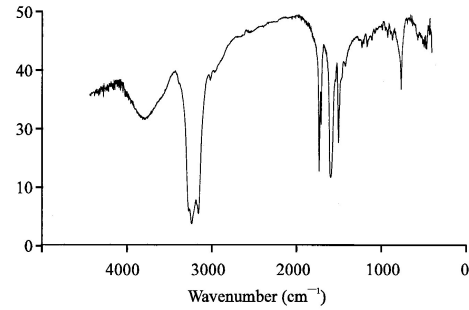


Fig. 1: Infrared spectra of lubricating lithium grease

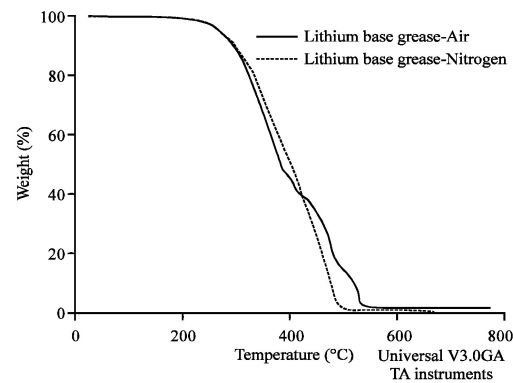


Fig. 2: TG curves of lithium base grease at 10°C min⁻¹ in atmospheres of air and nitrogen

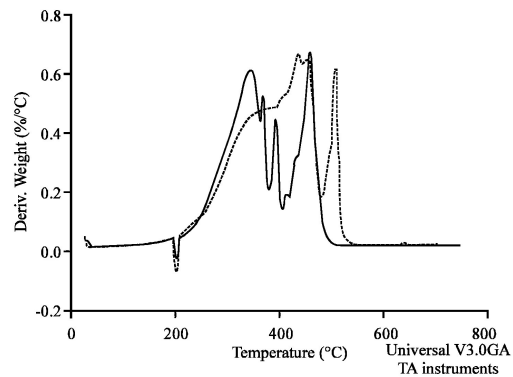


Fig. 3: DTG curves of lithium base grease at 10°C min⁻¹ in atmospheres of air and nitrogen

of events associated to the thermal decomposition of the samples. In spite of the variations in the amounts of events, it is verified that the thermal stability do not depends of the atmosphere, because the process begins to 210°C. In nitrogen the decomposition reaction of the grease happens in an only step, varying of 210-500°C, with loss of mass of 98%.

In air atmosphere, the existence of five steps is verified among 210-520°C. The first step (210-350°C) that corresponds to the evaporation of the most volatile components and products of low molecular weight possesses a loss of mass of 45.3%. Second (350-375°C) and third (375-400°C) steps that correspond to the first degradation possess losses of mass of 6.8 and 7.0%, respectively. Fourth step (400-470°C) corresponds to the oxidation under high temperatures and possesses a loss of mass of 24.7%. While the fifth step (480-520°C) that corresponds to the decomposition of high molecular weight compounds possesses a loss of mass of 13.1%.

DSC results show that, in air atmosphere, four exothermic peaks appear in the temperatures of 344.3, 368.2, 391.6 and 504.9°C at heating rate of 10°C min⁻¹ (Fig. 4) with initial temperature of 317.9°C. At heating hate of 15°C min⁻¹, Fig. 5 shows four exothermic peaks in the temperatures of 353.1, 419.3, 451.5 and 519.4°C. In atmosphere of nitrogen, there is the appearance of only one exothermic peak in 203.0°C at heating hate of 10°C min⁻¹ and one exothermic peak in 201.2°C at heating rate of 15°C min⁻¹, confirming the decomposition in one step as showed in the TG curves (Fig. 2).

The existence of the exothermic peaks can be related to the oxidation processes. That peaks are related to reaction between lithium base grease and oxygen of the air atmosphere, with formation of new compounds like showed infrared spectra.

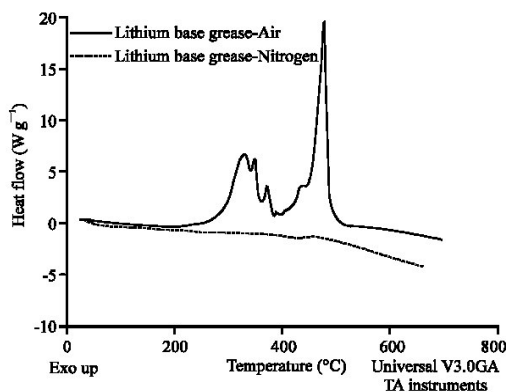


Fig. 4: DSC curves of lithium base grease at 10°C min⁻¹ in atmospheres of air and nitrogen

Table 1 presents calorimetric data to lithum base lubricant studied at diffirent reasons of heating (10 and 15°C min⁻¹) in air atmosphere.

Table 2 presents calorimetric data to lithium base lubricant studied at different reasons of heating (10 and 15°C min⁻¹) in atmosphere of nitrogen.

Kinetic analysis: Table 3 shows kinetic parameters (activation energy and frequency factor) and statistic parameters (correlation coefficient and standard deviation) of the first thermal decomposition step of the lubricating lithium grease, using Coats-Redfern and Madhusudanan methods.

It is observe that in atmosphere of nitrogen the activation energy is higher than in air atmosphere. This fact confirm that in nitrogen atmosphere greases present more stability than in air atmosphere, in that occur oxidative reactions with oxygen in the air.

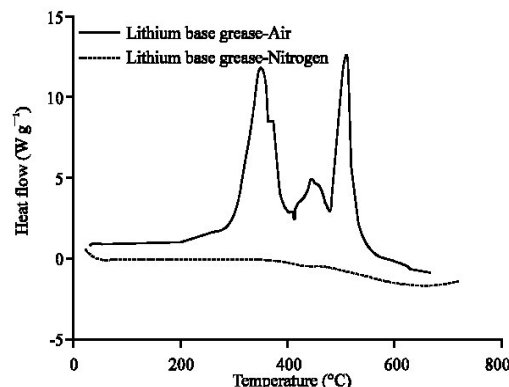


Fig. 5: DSC curves of lithium base grease at 15°C min⁻¹ in atmospheres of air and nitrogen

Table 1: Calorimetric data to lithium base lubricant in different reasons of heating

Air atmosphere				

T _{peak} (°C)				

ΔH* (J g ⁻¹)				

Steps	10°C min ⁻¹	15°C min ⁻¹	10°C min ⁻¹	15°C min ⁻¹
1	344.3	353.1	421.2	713.0
2	368.2	419.3	78.06	6.8
3	391.6	451.5	122.90	22.9
4	504.9	519.4	3565.0	1002.0

*ΔH corresponds to the enthalpy

Table 2: Calorimetric data to lithium base lubricant in different reasons of heating

Nitrogen atmosphere				

T _{peak} (°C)				

ΔH* (J g ⁻¹)				

Steps	10°C min ⁻¹	15°C min ⁻¹	10°C min ⁻¹	15°C min ⁻¹
1	203.0	201.2	3.177	2.123

*ΔH corresponds to the enthalpy

J. Eng. Applied Sci., 2 (4): 718-721, 2007

Table 3: Influence of heating rate on the kinetic parameters

Parameters	Heating rate ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)			
	Coats-Redfern		Madhusudanan	
	10-air	15-air	10-air	15-air
$E_a/\text{KJ mol}^{-1}$	72.47	75.26	72.77	76.94
$A \text{ s}^{-1}$	$5.063 \cdot 10^3$	$1.10 \cdot 10^4$	$5.98 \cdot 10^3$	$1.77 \cdot 10^4$
r	0.9997	0.9998	0.9997	0.9999
sd	0.0074	0.0052	0.0175	0.0052

CONCLUSION

Thermal and oxidative stability of lubricating lithium greases has been studied. Infrared spectroscopy showed the presence of OH and C = O groups, related to compounds as ketones, aldehydes or carboxylic acids. Thermogravimetric curves showed that, in atmosphere of nitrogen, the decomposition of the lithium grease occurs in only a stage. The appearance of new decomposition stages when the grease is exposed to the atmosphere of air it confirms that, in that case, there is reaction of the components of the grease. Calorimetric evaluation indicates that, in atmosphere of synthetic air, appear four exothermic peaks, probably related to the oxidation of the grease. Kinetic parameters confirm lower stability of the lubricating greases in air atmosphere, probably due oxidation reactions.

REFERENCES

Borin, A. and R.J. Poppi, 2004. Multivariate quality control of lubricating oils using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *J. Braz. Chem. Soc.*, 15: 570.

Nailen, R.L., 2002. Grease, what it is; how it works- Electrical Apparatus, ABI/INFORM Global, 27: 100.

Santos, J.C.O., I.M.G. Santos, A.G. Souza, E.V. Sobrinho, V.J. Fernandes and A.J.N. Silva, 2004. Thermoanalytical and rheological characterization of automotive mineral lubricants after thermal degradation. *Fuel*, 83: 2393.

Santos, J.C.O., I.M.G. Santos, A.V. Santos, S. Prasad and A.G. Souza, 2002. Thermal stability of commercial edible oils by thermogravimetry. *J. Food Sci.*, 67: 1363.

Santos, J.C.O., I.M.G. Santos, M.A. Silva, E.V. Sobrinho, M.M. Conceição, V.J. Fernandes and A.G. Souza, 2005. Kinetic and activation thermodynamic parameters of automotive mineral lubricant oil. *J. Therm. Anal. Cal.*, 79: 461.

Santos, J.C.O., I.M.G. Santos, S. Prasad, M.M. Conceição, M.F.S. Trindade and A.G. Souza, 2004. Thermal, kinetic and rheological parameters of commercial edible vegetable oils. *J. Therm. Anal. Cal.*, 75: 429.

Silverstein, R.M. and F.X. Webster, 2000. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, SA.

Straszko, J., M.O. Humienik and J. Mozejko, 2000. Study of the mechanism and kinetic parameters of the thermal decomposition of cobalt sulphate hexahydrate. *J. Therm. Anal. Cal.*, 59: 935.