



COMO OCORRE A DEGRADAÇÃO DO ÓLEO?

por John S. Evans, B.Sc.



John Evans, directeur du diagnostic chez WearCheck

Os óleos têm um tempo de vida finito - eventualmente degradam e/ou tornam-se contaminados sendo necessária a sua mudança. Os lubrificantes consistem num material de base que pode ser mineral ou sintético. No caso de materiais de base sintéticos, estes fazem parte de uma família de compostos que são fabricados em laboratório para possuírem precisamente as propriedades que os químicos e engenheiros desejam. Os óleos de base mineral são derivados do crude extraído que é refinado para produzir um material de base que pode realizar a tarefa desejada. As bases sintéticas são superiores às minerais, mas são muito mais caras.

O outro componente de um lubrificante é o pacote aditivo. Consiste numa gama de vinte ou mais produtos químicos que a refinaria combina com o material de base para que possam realizar a sua função. A maioria dos aditivos é sacrificial por natureza, significando que são gastos durante a vida útil do óleo. À medida que o óleo é utilizado para lubrificar uma peça de maquinaria, os aditivos esgotam-se e desativam-se e, eventualmente, o óleo desgasta-se e deve ser mudado.

A degradação dos óleos foi tratada em numerosos Boletins Técnicos mas esta edição irá tratar

acerca do modo de degradação dos lubrificantes, em outras palavras, quais são os mecanismos de desgaste e degradação dos aditivos.

Os mecanismos que vamos observar são:

- Neutralização
- Cisalhamento
- Hidrólise
- Oxidação
- Degradação térmica
- Lavagem por água
- Desgaste de partículas
- Adsorção de superfície
- Contato por fricção
- Sedimentação de condensação
- Filtração
- Adsorção de agregado
- Evaporação
- Centrifugação

NEUTRALIZAÇÃO: Apesar dos níveis de enxofre dos combustíveis fósseis terem sido dramaticamente reduzidos ao longo dos últimos dez anos, muitos combustíveis ainda contêm pequenas quantidades de enxofre, e em alguns lugares do mundo ainda são usados combustíveis com mais de 0,5% de enxofre. Os combustíveis residuais utilizados em aplicações marítimas podem ter níveis de enxofre muito mais elevados.

Durante a combustão, o enxofre é oxidado para formar os óxidos de enxofre, que por sua vez reagem com o vapor de água (um subproduto da combustão) para formarem ácidos de enxofre. Esses ácidos não são bons para a máquina (motor) nem para o óleo. Os óleos de motor são misturados com aditivos que neutralizam estes ácidos.

Normalmente são bases com excesso de sulfonatos de cálcio ou magnésio e é daí que estes resultados surgem num relatório de análise de óleo.

Como já foi dito, estes aditivos são sacrificiais e após neutralizarem os ácidos não podem ser regenerados para executar novamente o trabalho. Após o aditivo ser totalmente consumido a

acumulação de ácido acontecerá rapidamente.

A fixação de nitrogénio da atmosfera pode gerar ácidos à base de nitrogénio através de um mecanismo semelhante, e estes também devem ser neutralizados do mesmo modo para evitar danos ao óleo e equipamento. Este é um problema mais grave por causa das elevadas temperaturas de combustão encontradas em motores a gás. *



Técnico testando os aditivos de neutralização em amostras de óleo

CISALHAMENTO: É de vital importância registrar a temperatura à qual a viscosidade é medida, pois a viscosidade modifica com a temperatura. À medida que a temperatura aumenta, a viscosidade diminui. Para complicar ainda mais, diferentes óleos diluem a taxas diferentes à medida que a temperatura aumenta. Isto introduz o conceito de índice de viscosidade ou IV. O IV de um óleo é um número sem unidade que mede a rapidez com que a viscosidade muda com a temperatura. Os óleos com IV inferior irão diluir mais rapidamente que os óleos com IV superior à medida que a temperatura aumenta.

O IV de um óleo pode ser aumentado através de uma série de formas. Os típicos óleos minerais multigrav têm um aditivo, MIV ou melhorador do índice de viscosidade, que é um polímero orgânico de cadeia longa que permanece firmemente enrolado quando está frio. À medida que a temperatura aumenta, o polímero desenrola e retarda a ação de diluição causada pelo aumento da temperatura. Os óleos minerais altamente refinados têm naturalmente um IV elevado pois o processo de refinação remove os componentes do crude com propriedades inferiores de IV.

Infelizmente, esses polímeros orgânicos longos que se desenrolam quando o óleo aquece não são completamente estáveis face ao cisalhamento. Isto significa que, quando os compostos são sujeitos a forças de cisalhamento elevadas, tal como acontece numa transmissão automática, começam a partir, resultando

numa perda permanente da viscosidade. Os óleos que possuem um IV elevado conseguido através do processo de refinação ou por causa da sua matéria de base sintética não estão sujeitos a este fenómeno.

HIDRÓLISE: Hidrólise significa literalmente 'corte com água' sendo a reação da água com certos aditivos que causa a sua divisão. Esta é uma reação química da água que altera a composição química do aditivo ou material de base. Por exemplo, os ésteres são formados através da reação química de um ácido com um álcool e a subsequente perda de uma molécula de água. Esta reação é reversível, podendo ser adicionada água a um éster para o dividir nas suas partes constituintes de álcool/ácido. O processo é conhecido como a hidrólise.

A água pode ser responsável pela degradação de elementos de base sintética à base de éster, mas também pode reagir com aditivos como o zinco -ditio difosfato, que compõem os químicos antidesgaste e antioxidantes encontrados em quase todos os óleos de motor. É por isso que os óleos de motor são propensos à emulsificação - aquela sedimentação com consistência cremosa que por vezes é encontrada nos motores contaminados com água.

OXIDAÇÃO: A oxidação pode causar uma mudança fundamental no material de base do óleo sendo a razão pela qual os óleos, ainda que limpos e bem conservados, se desgastam e precisam ser mudados. A oxidação é a reação entre o material base do óleo (e os seus aditivos) e o oxigénio da atmosfera. O ar que respiramos tem cerca de 20% de oxigénio. É este elemento gasoso que nos permite viver no planeta Terra, sendo também responsável pela combustão de combustíveis que ocorre nos carros que conduzimos e nos machibombos, camiões e tratores que utilizamos. A taxa à qual o óleo reage com o oxigénio está criticamente dependente da temperatura a que a referida reação ocorre; quanto maior a temperatura, mais rápida será a oxidação do óleo.

Por cada aumento de 10 °C na temperatura de funcionamento de óleo, a taxa de oxidação do óleo duplica e, por extensão lógica, o tempo de vida útil do óleo é reduzido para metade. Esta situação não é tão terrível quanto parece pois os óleos têm naturalmente um tempo de vida longo. A temperatura só se torna realmente um problema significativo a temperaturas superiores a 65 °C, e os óleos que estão submetidos a temperaturas elevadas durante longos períodos de tempo são misturados com aditivos que retardam a reação do óleo com o oxigénio.

Assim, o que acontece ao óleo quando reage com o oxigénio e por que razão causa tanto dano? Quando o crude é extraído do solo contém muitos compostos químicos diferentes, se bem que grande quantidade destes produtos químicos estão intimamente relacionados. O crude é transportado para uma refinaria onde estes produtos químicos são separados de acordo com as várias

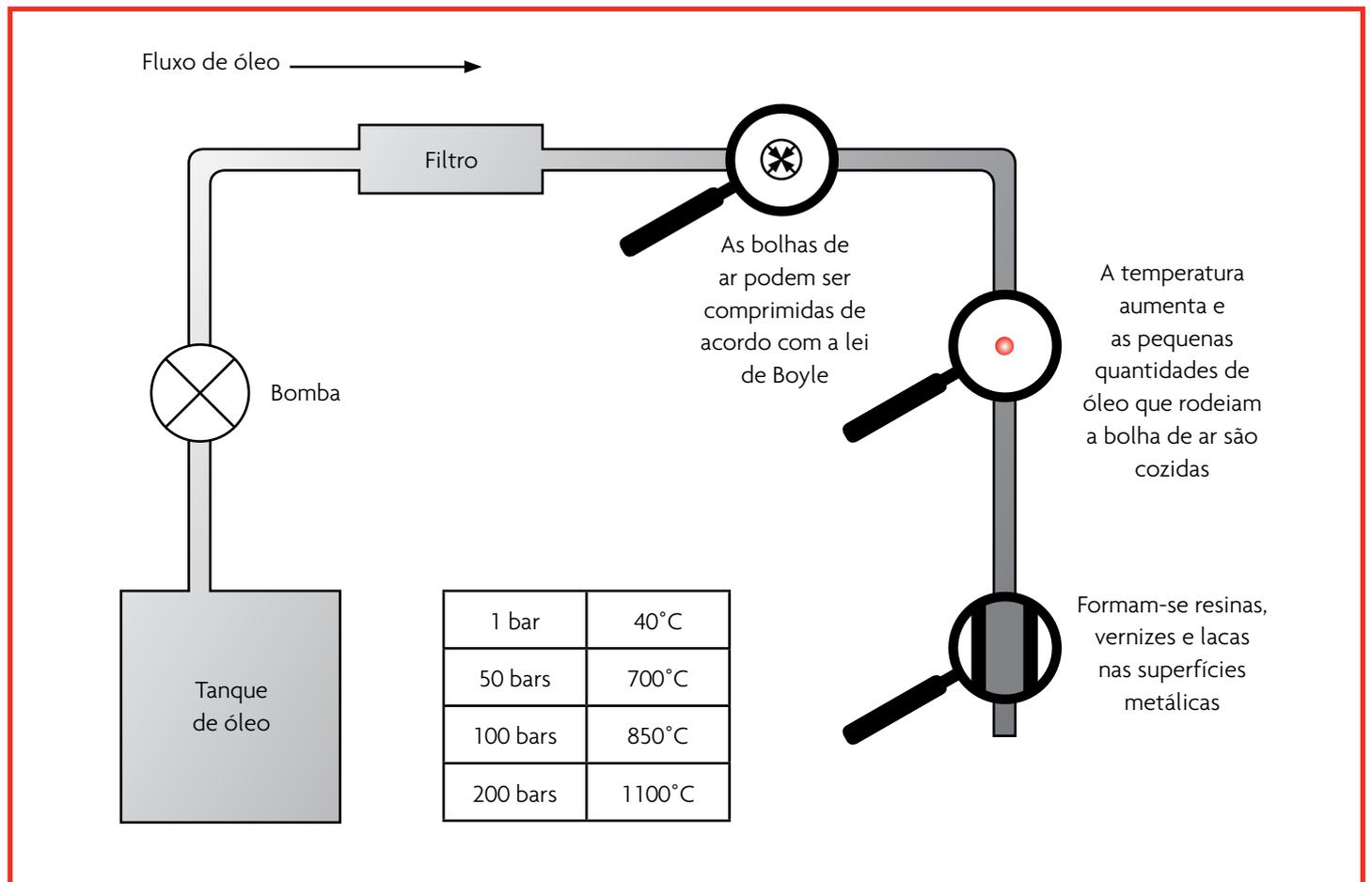
propriedades físicas e químicas. O que segue é uma breve lição de química. Quando um óleo é submetido a temperaturas elevadas na presença de oxigênio, o material de base reage e forma compostos, conhecidos como peróxidos que, por sua vez, formam uma outra classe de compostos chamados radicais livres. Os peróxidos e os radicais livres são altamente reativos e causam a formação de ácidos e de sedimentos, aumentando a viscosidade do óleo. Este aumento da viscosidade do óleo deve-se a um outro processo químico conhecido como polimerização, que significa a aglomeração de frações de menor dimensão do material de base para formarem frações maiores de produtos químicos que têm pontos de ebulição mais elevados e viscosidades mais elevadas.

Uma questão que surge frequentemente é “Qual é a temperatura máxima que este óleo pode suportar?” Infelizmente não existe nenhuma resposta pois a vida útil do óleo não depende apenas da temperatura de funcionamento, mas também do tempo. Assim, o que precisamos saber é a temperatura e a duração? Um óleo do motor pode lidar bem com 150 °C durante uma hora, mas sofrer degradação grave a 100 °C durante um longo período de tempo.



Uma amostra de óleo do motor com uma viscosidade muito elevada devida ao superaquecimento

DEGRADAÇÃO TÉRMICA: O principal efeito de oxidação e da perda da estabilidade térmica (por vezes chamado de perda de



Micro explosões

pequenos cortes) é um aumento da viscosidade. O aumento da viscosidade pode ocasionar cavitação da bomba de óleo, falta de fluidez no arranque, aumento do consumo de energia e a redução da capacidade do óleo para derramar água e libertar ar. Uma fluidez pobre, devida ao aumento da viscosidade e arranque a frio, causa a maioria de desgaste do motor.

Outro fenômeno que está relacionado ao sobreaquecimento e pode resultar na degradação do óleo são as micro explosões. O ar pode existir em quatro formas no óleo: dissolvido, ocluso, espuma e atmosfera. São as bolhas microscópicas de ar ocluso que causam o problema. Estas bolhas podem ser comprimidas, de acordo com a lei de Boyle, até pressões muito elevadas que, por sua vez, podem criar temperaturas muito elevadas numa escala microscópica. Estas temperaturas elevadas podem queimar as pequenas quantidades de óleo que rodeiam as bolhas de ar levando à formação de resinas, vernizes e lacas.

LAVAGEM POR ÁGUA: Enquanto que a hidrólise envolve a decomposição química do óleo pela ação da água, a lavagem por água é a remoção física de aditivos do óleo. Quase todos os aditivos são formulados para serem solúveis no material de base do óleo e deste modo têm uma solubilidade limitada em soluções aquosas (água). No entanto, alguns aditivos são seletivamente solúveis em água; isto significa que alguns dos aditivos podem dissolver-se na água sendo removidos do óleo. Como a água em concentrações elevadas não é geralmente solúvel em óleo, este processo resulta na lavagem por água dos aditivos do óleo. A hidrólise é a degradação química dos aditivos; a lavagem por água é o desgaste físico.

DESGASTE DE PARTÍCULAS: Também é por vezes conhecido como desgaste de aditivos. Alguns aditivos, tais como os aditivos EP, desativadores de metais, inibidores de ferrugem, agentes de pegajosidade e modificadores de fricção funcionam ao aderirem-se às superfícies metálicas que estão a proteger. No entanto, estes aditivos não são seletivos em relação às superfícies metálicas às quais se aderem. Se existir um monte de pó fino de desgaste metálico na parte inferior do cárter, então este é o local para onde os aditivos irão. Note também que quanto mais finamente dividida está uma massa, maior é a sua área de superfície. Os detritos de desgaste têm o efeito de remover os aditivos do óleo, cancelando a sua ação.

ADSORÇÃO DE SUPERFÍCIE: É bastante semelhante ao desgaste de partículas pois os aditivos de superfície ativos ligam-se a superfícies de metal. Isto pode acontecer seletivamente para que determinados aditivos sejam retirados de circulação ou para que sejam absorvidos seletivamente à custa de outros. O desgaste de partículas ocorre quando os aditivos de superfície ativos se ligam a resíduos de desgaste localizados na parte inferior do cárter. A adsorção de superfícies é o mesmo fenômeno aplicado a superfícies metálicas intatas.

CONTATO POR FRICÇÃO: Determinados aditivos de engrenagem e de extrema pressão (EP) funcionam reagindo quimicamente com as superfícies de metal dos dentes da engrenagem. O óleo de borato para engrenagens funciona através da formação de estruturas cristalinas à base de boro nas superfícies das engrenagens, o que resulta numa melhoria pronunciada das propriedades de fricção. Com o tempo é possível que estes compostos se decomponham durante o contacto por fricção, resultando na perda da eficácia do aditivo do óleo. Outros aditivos EP que contêm enxofre e fósforo reagem através da formação de sulfuretos e fosforetos metálicos na superfície da engrenagem sob elevadas temperaturas de contacto e pressões. Estes compostos têm elevadas propriedades de atrito, que também se podem perder durante o contacto por fricção e deslizamento.

SEDIMENTAÇÃO DA CONDENSAÇÃO: Alguns aditivos tais como os dispersantes funcionam mantendo os contaminantes, como a fuligem, em suspensão, no entanto, quando os aditivos se desgastam, a fuligem começará a aglomerar-se e irá eventualmente sedimentar do óleo, formando depósitos em superfícies metálicas e acumulando na parte inferior do cárter. Outros aditivos que têm propriedades interfaciais, tais como antiespumas e desemulsificadores, também podem ser propensos à sedimentação da condensação.

FILTRAÇÃO: Uma pergunta comum é: O filtro de óleo pode remover os aditivos do óleo? Esta pergunta é mais frequente quando é usada ultra-filtração ou filtros centrifugos nos motores. Esta filtração superfina pode danificar o pacote de aditivos do óleo? Basicamente não, o filtro não irá remover aditivos. É possível que um filtro remova o aditivo antiespuma pois as moléculas são muito grandes e podem formar micelas, no entanto, os outros aditivos têm menos de um décimo de um micron de tamanho. No entanto, os aditivos que funcionam agregando-se a contaminantes, tais como a fuligem e a água, podem ser removidos por filtração, mas estes são na essência aditivos “mortos” que são removidos.



São frequentemente encontrados sedimentos como este na parte inferior do cárter

ADSORÇÃO DE AGREGADO: Muitas vezes, o laboratório receberá um saco cheio de sedimentos que se parecem muito com massa lubrificante, tendo uma sensação e textura muito semelhante. O cliente quer saber o que está a contaminar o sistema de lubrificação. Invariavelmente, os sedimentos são uma combinação de detritos de desgaste (geralmente ferro) muito finos (menos de 5 micron de tamanho), sujidade grossa, água e alguns resíduos de óleo.

Esta mistura é mantida unida pelo próprio óleo, da mesma maneira que o leite mantém a farinha unida numa massa. A parte inferior da maior parte dos cárteres terá concentrações variáveis destes sedimentos e os aditivos de superfície ativos são atraídos para estes agregados e são removidos ou separados do óleo. Os resíduos de óleo também farão parte do pacote de aditivo do lubrificante. ***

EVAPORAÇÃO: Alguns aditivos como o ZDDP são bastante voláteis e é possível que ocorra evaporação, particularmente onde existam altas temperaturas; isto geralmente ocorre em aplicações de motores. No caso da degradação térmica do óleo, a perda de produtos de pequenos cortes pode resultar no aumento aparente dos aditivos. Isto deve-se à perda dos componentes mais voláteis do material de base, resultando na concentração aparente de aditivos. Isto é particularmente notório em motores que estão em sobreaquecimento. No entanto, nem todos os aditivos irão aparentar aumentar à mesma taxa, pois os aditivos mais voláteis evaporam.

CENTRIFUGAÇÃO: Os componentes que são equipados com filtros centrífugos, normalmente motores, podem ser propensos à perda de aditivos por filtração. Novamente, estes são aditivos que têm propriedades interfaciais e são os aditivos “mortos” que estão a ser removidos do sistema. A análise do bolo de filtração destes tipos de filtros revela níveis muito elevados de aditivos de óleo, juntamente com metais de desgaste e contaminantes.

Isto explica os mecanismos mais comuns que causam o desgaste e degradação dos aditivos do lubrificante. Como se pode observar, o processo é bastante complexo e existem muitos mecanismos concorrentes que ocorrem simultaneamente. A tecnologia de lubrificação é muito complicada e cada lata de óleo é uma mistura muito delicada e sofisticada de muitos produtos químicos que realizam tarefas muito específicas. O material de base é também uma mistura elaborada de compostos. Muitas vezes os aditivos competem entre si na tentativa de realizar os trabalhos para os quais foram criados. Da mesma forma, a degradação do óleo é também uma teia complexa com muitos processos concorrentes que ocorrem simultaneamente. Mesmo o melhor óleo, com o melhor equipamento, operando num ambiente ideal com práticas de manutenção perfeitas acabará por se degradar, desgastar e necessitará ser mudado.

Pode aceder a Boletins Técnicos anteriores no web site da WearCheck: www.wearcheck.co.za

JUNTOS PARA APOIAR O PLANETA

Se preferir receber as edições futuras dos Boletins Técnicos e Monitor da WearCheck por email em formato PDF vez de impressos, por favor envie um email para: support@wearcheck.co.za. Esta opção também se aplica aos relatórios impressos.

Escritório Central de KwaZulu-Natal
9 Le Mans Place,
Westmead, KZN, 3610
PO Box 15108,
Westmead, KZN, 3608
t +27 (0) 31 700 5460
f +27 (0) 31 700 5471
e support@wearcheck.co.za
w www.wearcheck.co.za



Especialista na monitorização do estado de máquinas

Parte de  Torre Industries

Filiais

Joanesburgo	+27 (0) 11 392 6322
Cidade do Cabo	+27 (0) 21 981 8810
Porto Elizabeth	+27 (0) 41 360 1535
East London	+27 (0) 82 290 6684
Rustenburg	+27 (0) 14 597 5706
Middelburg	+27 (0) 13 246 2966
Witbank	+27 (0) 82 878 1578
Zâmbia: Lumwana	+260 (0) 977 622287
Zâmbia: Kitwe	+260 (0) 212 210161
EAU	+971 (0) 55 221 6671
Índia	+91 (0) 44 4557 5039



Honeywell



SABS
ISO 9001

SABS
ISO 14001



Diferentes publicações podem reproduzir artigos ou extratos dos mesmos, desde que reconhecem a autoria da WearCheck, parte da Torre Industries.